

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE BELLAS ARTES
Departamento de Pintura



**LOS PLÁSTICOS EN EL ARTE Y EL DISEÑO
HASTA 1945: HISTORIA, TECNOLOGÍA,
CONSERVACIÓN E IDENTIFICACIÓN.**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Silvia García Fernández-Villa

Bajo la dirección de la doctora

Margarita San Andrés Moya

Madrid, 2010

ISBN: 978-84-693-8254-7

© Silvia García Fernández-Villa, 2010

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE BELLAS ARTES
DEPARTAMENTO DE PINTURA



LOS PLÁSTICOS EN EL ARTE Y EL DISEÑO HASTA 1945:
HISTORIA, TECNOLOGÍA, CONSERVACIÓN E IDENTIFICACIÓN

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

SILVIA GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA

Bajo la dirección de la doctora
Margarita San Andrés Moya

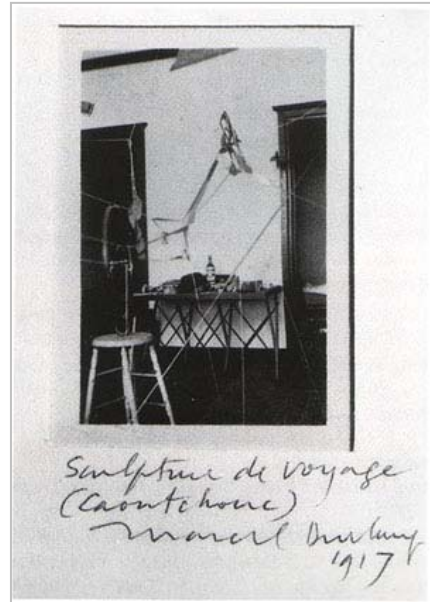
Madrid, 2010

ÍNDICE GENERAL

▪ AGRADECIMIENTOS	5
▪ INTRODUCCIÓN	8
OBJETIVOS	16
METODOLOGÍA	17
▪ CAPÍTULO I. EL PLÁSTICO COMO MATERIAL ARTÍSTICO EN EL SIGLO XX	20
I.1. INTRODUCCIÓN	21
I.2. PRIMERAS APROXIMACIONES ARTÍSTICAS A LOS NUEVOS MATERIALES PLÁSTICOS: EL MOVIMIENTO CONSTRUCTIVISTA Y LA BAUHAUS	28
I.3. LA ECLOSIÓN DE LOS MATERIALES PLÁSTICOS EN EL ARTE CONTEMPORÁNEO	39
▪ CAPÍTULO II. LOS MATERIALES PLÁSTICOS: CONCEPTOS GENERALES, NATURALEZA, COMPONENTES Y PROCESOS DE MOLDEO	61
II.1. MATERIALES PLÁSTICOS Y POLÍMEROS. DEFINICIONES Y ORIGEN ETIMOLÓGICO	62
II.1.A. SISTEMAS DE NOMENCLATURA DE LOS POLÍMEROS	68
II.2. CLASIFICACIONES DE LOS MATERIALES PLÁSTICOS DE MOLDEO	71
II.3. POLÍMEROS, ADITIVOS Y CARGAS	81
II.3.A. CARGAS	90
II.3.B. PLASTIFICANTES	96
II.4. TÉCNICAS HISTÓRICAS DE MOLDEO DE LOS MATERIALES PLÁSTICOS	101
II.4.A. MOLDEO POR COLADA	105
II.4.B. MOLDEO POR COMPRESIÓN	108
II.4.C. MOLDEO POR INYECCIÓN	113
II.4.D. MOLDEO POR EXTRUSIÓN	119
II.4.E. TERMOMOLDEO	122
II.4.F. MOLDEO POR SOPLADO	126
II.4.G. MANUFACTURA MECÁNICA A PARTIR DE MATERIAL PREVIAMENTE PROCESADO	129
II.4.H. CALANDRADO	132
▪ CAPÍTULO III. LAS ANTIGUAS PATENTES COMO FUENTE DE DOCUMENTACIÓN DE LOS PLÁSTICOS DE MOLDEO	134
III.1. INTRODUCCIÓN	135
III.2. ANTECEDENTES HISTÓRICOS DE LAS PATENTES DE INVENCION	139
III.3. PATENTES DE INVENCION: CONSIDERACIONES GENERALES	142
III.4. PATENTES HISTÓRICAS	146
III.5. SISTEMAS DE BÚSQUEDA Y RECUPERACIÓN DE PATENTES	148
III.6. LIMITACIONES DE LA INVESTIGACIÓN DE PATENTES	153
III.7. ESTUDIO DE ANTIGUAS PATENTES DE PLÁSTICOS DE MOLDEO HASTA 1945:	
III.7.1 CONSIDERACIONES GENERALES Y EJEMPLOS PRÁCTICOS	155
III.7.2. CUADROS SINÓPTICOS DE LAS PRINCIPALES PATENTES	163
III.7.2.A. PRINCIPALES PATENTES REFERIDAS A PLÁSTICOS DE MOLDEO NATURALES	165

III.7.2.B. PRINCIPALES PATENTES REFERIDAS A PLÁSTICOS SEMI-SINTÉTICOS	167
III.7.2.C. PRINCIPALES PATENTES REFERIDAS A PLÁSTICOS SINTÉTICOS	170
▪ CAPÍTULO IV. HISTORIA Y TECNOLOGÍA DE LOS PLÁSTICOS DE ORIGEN NATURAL	173
IV. 1. INTRODUCCIÓN	174
IV.2. PLÁSTICOS DE ORIGEN ANIMAL:	
IV.2.1. CUERNO	175
IV.2.2. CAREY	183
IV.2.3. GOMA LACA	185
IV.3. PLÁSTICOS DE ORIGEN VEGETAL:	
IV.3.1. CAUCHO NATURAL	192
IV.3.2. GUTAPERCHA	194
IV.4. PLÁSTICOS NATURALES MIXTOS:	
IV.4.1. PAPEL MACHÉ	197
IV.4.2. BOIS DURCI	202
IV.4.3. LINÓLEO	206
IV.4.4. PLÁSTICOS MOLDEADOS EN FRÍO O BITUMINOSOS	209
▪ CAPÍTULO V. HISTORIA Y TECNOLOGÍA DE LOS PLÁSTICOS SEMI-SINTÉTICOS	211
V.1. INTRODUCCIÓN	212
V.2. CAUCHO VULCANIZADO	214
V.3. DERIVADOS CELULÓSICOS:	
V.3.1. NITRATO DE CELULOSA	221
V.3.2. ACETATO DE CELULOSA	236
V.3.3. LAS PRIMERAS FIBRAS SEMI-SINTÉTICAS	241
V.4. PLÁSTICOS DE CASEÍNA	245
▪ CAPÍTULO VI. HISTORIA Y TECNOLOGÍA DE LOS PLÁSTICOS SINTÉTICOS HASTA 1945	250
VI.1. INTRODUCCIÓN	251
VI.2. POLÍMEROS DE FENOL-FORMALDEHÍDO	256
VI.3. AMINOPLASTOS:	274
V 3.1. UREA Y TIUREA FORMALDEHÍDO	276
V 3.2. MELAMINA FORMALDEHÍDO	283
VI.4. POLI(METIL METACRILATO)	289
VI.5. POLI(VINIL CLORURO)	299
VI.6. POLIESTIRENO	307
▪ CAPÍTULO VII. LA CONSERVACIÓN DE LOS MATERIALES PLÁSTICOS DE MOLDEO	311
VII.1. INTRODUCCIÓN	312
VII.2. LA DEGRADACIÓN DE LOS MATERIALES PLÁSTICOS:	
VII.2.1. FACTORES INTRÍNSECOS	316
VII.2.2. PROCESOS DE DEGRADACIÓN:	
VII.2.2.A. DEGRADACIÓN TÉRMICA	319
VII.2.2.B. FOTODEGRADACIÓN	321
VII.2.2.C. DEGRADACIÓN EN PRESENCIA DE GASES	325

VII.2.2.D. HIDRÓLISIS	327
VII.2.2.E. BIODEGRADACIÓN	328
VII.2.2.5F. PÉRDIDA DE ADITIVOS	330
VII.2.3. OTROS FACTORES	333
VII.3. LA CONSERVACIÓN DE LOS MATERIALES PLÁSTICOS CON MÁS PRESENCIA EN COLECCIONES:	
VII.3.1. PLÁSTICOS DE MOLDEO DE ORIGEN NATURAL:	
VII.3.1.A. CUERNO Y CAREY	336
VII.3.1.B. GOMA LACA	338
VII.3.1.C. GUTAPERCHA	339
VII.3.1.D. PAPEL MACHÉ	341
VII.3.1.E. BOIS DURCI	342
VII.3.2. PLÁSTICOS DE MOLDEO SEMI-SINTÉTICOS:	
VII.3.2.A. CAUCHO VULCANIZADO	344
VII.3.2.B. NITRATO DE CELULOSA	347
VII.3.2.C. ACETATO DE CELULOSA	352
VII.3.2.D. PLÁSTICOS DE CASEÍNA	356
VII.3.3. PLÁSTICOS DE MOLDEO SINTÉTICO:	
VII.3.3.A. POLÍMEROS DE FENOL-FORMALDEHÍDO	358
VII.3.3.B. AMINOPLASTOS	361
VII.3.3.C. POLI(METIL METACRILATO)	363
VII.3.3.D. POLI(VINIL CLORURO)	365
▪ CAPÍTULO VIII. LA IDENTIFICACIÓN DE MATERIALES PLÁSTICOS	370
VIII.1. INTRODUCCIÓN	371
VIII.2. ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA PIEZA:	
VIII.2.1. COLOR Y OPACIDAD	377
VIII.2.2. OLOR	380
VIII.2.3. TIPO DE DEGRADACIÓN	384
VIII.2.4. MARCAS DEL PROCESO DE MOLDEO	387
VIII.2.5. MARCAS COMERCIALES O DE PATENTE	391
VIII.3. ENSAYOS CON TOMA DE MUESTRA:	
VIII.3.1. DUREZA	395
VIII.3.2. DENSIDAD RELATIVA	398
VIII.3.3. ENSAYOS DE SOLUBILIDAD	402
VIII.3.4. DETERMINACIÓN DEL PH	405
VIII.3.5. ENSAYOS A LA LLAMA	407
VIII.3.6. ENSAYOS CON REACTIVOS	408
VIII.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS	410
VIII.4.1. ESPECTROSCOPÍA FTIR	413
VIII.5. EJEMPLOS PRÁCTICOS DE IDENTIFICACIÓN DE MATERIALES PLÁSTICOS	429
▪ CONCLUSIONES	450
NUEVAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN ABIERTAS	458
▪ BIBLIOGRAFÍA	459



Sobre el desaparecido ready-made 'Sculpture du voyage':

"Se trataba generalmente de pedazos de gorros de baño, en caucho, que yo cortaba y unía, que no poseían ninguna forma en concreto [...]. Podría variarse la longitud de los cordeles, la forma era ad limitum, eso era lo que me interesaba.

Ese juego duró tres o cuatro años, pero al final el caucho se desintegró y la obra desapareció."

Marcel Duchamp, 1966.

AGRADECIMIENTOS

AGRADECIMIENTOS

Mis primeras líneas son, como no podría ser de otro modo, para la directora de esta Tesis, la Dra. Margarita San Andrés, todo un ejemplo de esfuerzo, constancia y rigor. Gracias por asumir los riesgos de un tema como el que aquí se presenta, por el cariño y apoyo que me ha demostrado en estos años y por la confianza que depositó en mí desde el principio.

También deseo agradecer la colaboración prestada por las siguientes personas e instituciones, que han contribuido en alguna medida al desarrollo de esta Tesis:

A Jorge García Gómez-Tejedor, Jefe del Departamento de Conservación y Restauración del *Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía*, así como al resto de personal de este Departamento, por facilitar el estudio de las piezas de plástico presentes en su colección.

A Maite Martínez, Responsable del Departamento de Conservación-Restauración del *Institut Valencià d'Art Modern* (IVAM) y a la dirección del área Técnico-Artística, que han proporcionado documentación sobre algunas de sus obras.

A Rhys Lyons, de la *British Patent Office* y a Stef Stephenson, del Servicio de Información de Patentes de la *Leeds Central Library*, por proporcionarme el soporte necesario para la investigación de antiguas patentes de invención.

A los coleccionistas Gaston Vermosen y Harry Mernick, por compartir sus experiencias y conocimientos sobre las piezas presentes en sus colecciones.

A Colin Williamson, de la *Plastic Historical Society*, y a John Morgan que han aportado valiosas informaciones sobre la conservación de materiales plásticos.

A la Dra. Yvonne de Shashoua, coordinadora del grupo de trabajo *Modern Materials and Contemporary Art* perteneciente al ICOM-CC y Científica Jefe del Museo Nacional de Dinamarca que, desde su extenso conocimiento de la problemática de los plásticos, ha colaborado aportando interesantes datos.

Al Profesor Alessandro Bagno, del Departamento de Química de la Universidad de Padua, por sus contribuciones en referencia a los plásticos de Leonardo da Vinci.

A la Dra. Selina Blasco, de la Sección Departamental Historia del Arte III, por su valiosa orientación en el contexto del Arte Moderno y Contemporáneo.

A José E. Fernández Rubio, del C.A.I de Espectrometría (Servicio Infrarrojo-Raman-Correlador) de la Universidad Complutense de Madrid que ha colaborado en realización de algunos de los análisis.

Al Ministerio de Educación por la concesión de la Beca del Programa de Formación del Profesorado Universitario, gracias a la cual se desarrolló una parte importante de esta investigación.

Además, quisiera agradecer de modo especial la inestimable colaboración del Dr. Gerson Lessa, coleccionista y propietario de la Colección Lessa, que atesora multitud de piezas plásticas de diseño de gran valor, algunas de las cuales se han estudiado en el marco de esta investigación.

Mi más profunda gratitud también para el Dr. Jose Manuel de la Roja, por su importante aportación a la interpretación de espectros FTIR y por la gran cantidad de tiempo que me ha prestado. También desde aquí mi sincero agradecimiento a mis compañeras las doctoras Consuelo Dalmau, Isabel Báez, Sonsoles de la Viña e Isabel García por su afecto, sus acertados consejos y su apoyo en los momentos de desánimo. Mi reconocimiento también para mis compañeros del Departamento de Pintura (Pintura-Restauración) y para su director, Josu Larrañaga Altuna, así como para mis alumnos durante estos años, de quienes he aprendido tanto.

Tampoco me puedo olvidar en estas líneas de mis compañeras de investigación durante este tiempo: Isabel Blasco, Natalia Sancho, Blanca Ramírez-Barat, Verónica Castillo, Olvido Conejo, Sonia Santos y Eva López-Zamora, que me han acompañado y arropado en todo momento. A todas ellas, mi más sincera gratitud porque su cariño es una de las mejores cosas que me llevo.

En fin, gracias a todos los que me queréis y apoyáis. Una parte de esta Tesis también es vuestra.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

La trascendencia que los materiales plásticos han adquirido en las últimas décadas resulta evidente y, para comprobarlo, basta con observar los objetos que tenemos en nuestro entorno cotidiano. Su importancia ha ido creciendo exponencialmente a lo largo del último siglo y, en la actualidad, multitud de ámbitos dependen en gran medida de su existencia y versatilidad. La creciente influencia de los materiales plásticos en el mundo actual radica en que presentan ciertas propiedades de gran relevancia en el terreno industrial: a menudo resultan más económicos, son buenos aislantes y, habitualmente, presentan propiedades en ocasiones inalcanzables con materiales tradicionales. Además, sus métodos técnicos de obtención y procesado permiten su producción en una gran variedad de formas, acabados y colores, lo que los convierten en materiales de una gran versatilidad.

El auge de estos materiales no es ajeno al panorama histórico y económico de nuestra época. Entre los factores más destacados que han favorecido su extendido uso, encontramos, inicialmente, la investigación llevada a cabo para sustituir antiguos materiales de alto coste como podían ser el marfil, el ébano o el carey. De hecho, los primeros objetos realizados con materiales plásticos semi-sintéticos y sintéticos pretendían imitar las características y acabados de estos materiales de origen natural. A este hecho se suma, no ya el elevado coste de algunos de ellos, sino su escasez en determinados periodos debido, fundamentalmente, a circunstancias históricas¹. En este sentido, el periodo de entreguerras y la II Guerra Mundial fue especialmente productivo para la investigación, desarrollo y mejora de los nuevos polímeros debido a la creciente demanda de material militar y de comunicaciones. Posteriormente, una vez finalizado el conflicto bélico, surgió la necesidad de recopilar las investigaciones llevadas a cabo hasta el momento en el campo de los polímeros, dado que la mayoría de los trabajos realizados hasta la fecha eran de carácter práctico, habiendo quedado desplazados todos los aspectos teóricos, cuyo conocimiento eran necesarios para abordar de una forma más científica su mejora y desarrollo. Tras la II Guerra Mundial, los plásticos entrarán ya de manera masiva en el ámbito cotidiano y, como se verá en

¹ Es el caso, por ejemplo, de la carestía de caucho provocada por la invasión de Malasia (el mayor productor mundial de caucho natural) por parte de las tropas japonesas en 1941, lo que provocó la necesidad de sintetizar nuevos materiales plásticos como el PVC.

esta Tesis, la euforia provocada por su llegada queda patente en numerosa documentación de la época.

También el contexto del Arte Moderno y Contemporáneo está jalonado de interesantes ejemplos del empleo de plásticos, especialmente de naturaleza semi-sintética y sintética. Es bien sabido que uno de los rasgos más destacados del Arte Moderno² y Contemporáneo es la investigación sobre la propia materialidad de la obra, hecho que ha provocado que multitud de artistas del siglo XX se interesaran por las posibilidades expresivas que ofrecían estos nuevos materiales. Gracias a sus nuevas propiedades, era posible obtener piezas completamente transparentes que se manipulaban con facilidad, esculturas hinchables o de escala monumental sin los problemas técnicos que planteaban otros materiales escultóricos tradicionales. Además, el plástico presentaba otras connotaciones conceptuales que los alejan de la esfera de los materiales tradicionalmente considerados “artísticos”, resultaban muy accesibles y su coste habitualmente era inferior a éstos. Desde los *ready-mades* de Marcel Duchamp, pasando por importantes aportaciones en el ámbito del constructivismo o la Bauhaus, hasta llegar a su completa eclosión en el panorama artístico internacional durante los años 50 y 60, el plástico ha sido una materia profundamente versátil, capaz de personificar aspectos tan diferentes como la cultura de masas, la modernidad, el desecho o la mera imitación de lo real. En todos esos casos el plástico se ha convertido en materia expresiva, en vehículo de la intención artística, por lo que, como tal, deberá ser conservado.

Además del ámbito artístico, los plásticos se han convertido en uno de los materiales más emblemáticos del diseño de los siglos XIX y XX. Inicialmente, la mayoría de plásticos semi-sintéticos nacen con la voluntad de servir como sustitutos de materiales tradicionales de coste elevado, difícil obtención o costosa manufactura, tales como el marfil, el carey o el ébano. Superada esta fase, ya en siglo XX, aparecen plásticos con propiedades y acabados muy novedosos, gracias a los cuales se convierten en materiales de gran presencia en el contexto del diseño. La gran importancia de los plásticos en este contexto queda patente en colecciones privadas como la interesante

² En este contexto, se hace referencia al Arte Moderno en el sentido descrito por Atkins (ATKINS 1990: 102), que incluye el periodo que comienza en la década de 1860 y finaliza los años 70; las manifestaciones artísticas posteriores se engloban en el contexto del Arte Contemporáneo.

colección Lessa³ o la del *Vitra Design Museum*⁴, centrada en mobiliario de diseño. Asimismo, en las últimas décadas se han creado también importantes centros que se dedican específicamente a la investigación sobre piezas diseñadas en plásticos, entre los que destaca la británica *Plastics Historical Society*⁵.

Un dato anecdótico que ejemplifica el creciente interés por algunas piezas de plástico son los precios alcanzados por algunas de las primeras *Barbies*, que han llegado a venderse en subasta por la astronómica cifra de 9.000 libras esterlinas (una cifra que supera al cambio los 11.000 euros)⁶; todo ello, a pesar de estar fabricadas con un material económico y de controvertida conservación como es el *PVC plastificado*. Otro ejemplo de este interés son algunos de los primeros juguetes de *nitrato de celulosa* de la compañía Disney; en 1988 se vendió un muñeco de Mickey y Pluto por 6.600 dólares, todo un récord en las subastas de muñecos de plástico⁷.

Igualmente, en multitud de archivos de registros sonoros o de imagen del siglo XX es frecuente la presencia de los plásticos. Algunos de ellos, resultan de gran interés histórico y documental. Tal es el caso de las primeras películas cinematográficas fabricadas con *nitrato de celulosa* (conocido en este ámbito como *celuloide*), los antiguos discos de gramófonos de *fenol formaldehído* (*baquelita*) y posteriormente de vinilo, hasta los materiales empleados en la actualidad, como el *polycarbonato* utilizado en la fabricación de discos compactos o DVD. En ocasiones, este tipo de materiales orgánicos presentan graves dificultades de conservación y lectura, dificultades que sólo pueden ser solventadas con sucesivos procesos de copia y conversión de los mismos a las nuevas alternativas digitales. Aunque el estudio de esta problemática específica queda fuera del ámbito de esta Tesis (centrada en las piezas plásticas de moldeo), la revisión de la bibliografía especializada sobre este tema,

³ En el ámbito de esta Tesis se ha tratado la problemática de numerosos objetos pertenecientes a esta colección.

⁴ Esta institución, en colaboración con la empresa de seguros AXA, ha desarrollado un proyecto de investigación sobre la conservación de algunas de las piezas más valiosas de la firma, denominado *AXA Art Conservation Project*. Al respecto, ver KESSLER et al., 2004.

⁵ Esta institución publica dos veces al año la revista *Plastiquarian*, que recoge interesantes estudios sobre la historia y la tecnología de los plásticos históricos.

⁶ El modelo de *Barbie* subastada es conocida como *Midnight Blue* y fue fabricado en 1965. A pesar de que su precio previsto de venta era de 400 a 600 libras esterlinas, se vendió en Septiembre de 2006 en Christie's (Londres) por la cifra final de 9.000 libras. Otras muñecas *Barbie* de la misma colección alcanzaron cifras superiores a los 4.000 euros.

⁷ Información publicada por *The New York Times* el 26 de Enero 1989. Ver REIF, 1989.

constituye una interesante herramienta de documentación sobre la conservación de estos polímeros, aplicable también al estudio de composiciones de moldeo.

De este modo, no es difícil suponer que en las últimas décadas, los diferentes materiales plásticos de moldeo constituyan ya una parte importante de relevantes colecciones a nivel internacional. Así ocurre en el caso del histórico museo londinense *Victoria and Albert* (KENEGHAN, 2005)⁸ o en el del *Powerhouse Museum* (Sydney)⁹, el cual alberga una de las más interesantes colecciones de plásticos¹⁰. También en algunos casos, el plástico se ha convertido por sí mismo en el eje central de colecciones como las del *Museo della Plastica Sandretto* o el *Deutsches Kunststoff Museum*, así como de otras relevantes colecciones de carácter privado, como la *Colección Lessa*¹¹. De igual modo, recientemente los principales centros de arte contemporáneo y museos de artes decorativas han visto incrementada la presencia de este tipo de materiales: en el ámbito español, museos como el *Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía*, el IVAM (*Institut Valencià d'Art Modern*) o el *Museo Nacional de Artes Decorativas* albergan en su colección multitud de objetos y piezas de plásticos semi-sintéticos y sintéticos.

El interés por la conservación y el conocimiento de los mecanismos de deterioro de los materiales plásticos es, en realidad, relativamente reciente. Las primeras investigaciones en torno a este tema surgen a partir de los años 90, con la publicación de *Saving the Twentieth century: the Conservation of Modern Materials* (GRATTAN, 1993). En 1996 se crea el grupo de trabajo *Modern Materials and Contemporary Art*, dependiente del *International Council of Museums Committee for Conservation* (ICOM-CC), con trabajos presentados en reuniones trianuales y

⁸ Dada la gran cantidad de piezas plásticas que alberga esta colección (cifrada en el año 1993 en unas 4.500) su problemática de conservación es tratada asiduamente en la publicación *V&A Conservation Journal*. Ver WILLIAMS, 1996, KENEGHAN, 1996 y 2005, THEN; OAKLEY, 1993.

⁹ Su colección de plásticos se inicia en la década de 1930 con la adquisición de materias primas empleadas en la producción de plásticos, así como de sus productos finales. Fue proporcionada en gran medida por Arthur Penfold (1890-1980), un químico industrial que trabajó como conservador y director del museo durante casi tres décadas. Así, fue descrita por el *Sunday Telegraph* en 1945 como “la mejor colección de plásticos y fibras del mundo, que muestra la historia completa desde los primeros experimentos a los últimos avances industriales”. A este respecto, ver <http://www.powerhousemuseum.com/> [último acceso 8 de marzo de 2009].

¹¹ Algunas importantes piezas de esta colección se han estudiado en el ámbito de esta Tesis.

publicaciones especializadas¹². También en esta década se establece un subgrupo internacional cuya atención se centra en la conservación de plásticos en el ámbito del arte contemporáneo, con publicaciones como *Modern Art: Who Cares?* (HUMMELEN et al., 2005). En los últimos años, el interés por esta problemática se ha visto acrecentado, gracias a lo cual han surgido proyectos de investigación como el Proyecto Europeo POPART *Preservation of Plastic Artefacts in museum collections*¹³ en el que participan algunos de los más importantes Museos y Centros de Investigación Europeos relacionados con el Patrimonio; otro tanto ocurre con el liderado por la institución norteamericana *The Getty Conservation Institute* (GCI) titulado *Preservation of Plastics*¹⁴. Otra importante aportación a este ámbito ha sido la reciente publicación de la monografía *Conservation of Plastics* centrada, fundamentalmente, en la conservación los plásticos semi-sintéticos y sintéticos (SHASHOUA, 2008). Lamentablemente, hasta la fecha, la bibliografía especializada en castellano es muy escasa.

También recientemente se han celebrado reuniones y congresos específicos relacionados con esta materia. Es de destacar el *2nd International Workshop on Science, Technology and Cultural Heritage* celebrado en 2005 en Catania¹⁵ o la Conferencia interdisciplinar '*Plastics. Looking at the Future and Learning for the Past*' (KENEGHAN; EGAN, 2008) celebrada en 2007 en el *Victoria and Albert Museum* con el propósito de debatir los problemas de inestabilidad de los materiales plásticos en el ámbito tanto de los museos de Arte Moderno y Contemporáneo, como de los Museos de Artes Decorativas. También la londinense *Tate Gallery* ha promovido recientemente un interesante debate sobre la fabricación de réplicas de algunas de las esculturas de su colección, realizadas con plásticos intrínsecamente inestables, mediante la celebración del coloquio *Inherent Vice: The Replica and its Implications in Modern Sculpture Workshop* (BERY, 2007). Esta institución, muy implicada en la investigación de algunos plásticos problemáticos presentes en su colección, se embarcó también en 2005 en un proyecto multidisciplinar titulado *Recording Changes in Naum Gabo's Plastic Sculpture*. En este proyecto colaboraban profesionales de la

¹² Ejemplo de ello es la publicación de *Plastics in Art: History and Preservation*. A este respecto ver VAN OOSTEN et al., 2002.

¹³ A este respecto, ver <http://popart.mnhn.fr/spip.php?rubrique1> [última consulta: 7 de febrero de 2010].

¹⁴ A este respecto, ver <http://www.getty.edu/conservation/science/plastics/index.html> [última consulta: 7 de febrero de 2010].

¹⁵ Las aportaciones más relevantes han sido publicadas en un número especial de *Macromolecular Symposia* con el inequívoco título '*Macromolecules in Cultural Heritage*' (CAPPITELI et al., 2006).

museología y la conservación y se debatían las implicaciones éticas que plantea la intervención de estas esculturas constructivistas¹⁶; éstos y otros problemas relacionados con la conservación de materiales plásticos aparecen recogidos con regularidad en la publicación *Tate Papers*¹⁷.

A nivel nacional, en los últimos años también ha surgido una creciente preocupación en torno a esta temática, especialmente en el contexto del Arte Contemporáneo. Así, el Grupo de Trabajo de Arte Contemporáneo perteneciente al Grupo Español del *International Institute for Conservation* (GE-IIC) organiza anualmente unas jornadas específicas sobre conservación de Arte Contemporáneo, en las que se ha puesto de relieve esta problemática específica (LÓPEZ et al., 2005, LÓPEZ et al. 2006; GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA; SAN ANDRÉS, 2006; GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA et al., 2008; GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA et al, 2010). En cuanto al ámbito de la investigación, algunas de las líneas de trabajo de grupos consolidados a nivel nacional tienen por objetivo estudiar las características de los materiales poliméricos utilizados en tratamientos de restauración o en obra artística, tal es el caso de los trabajos realizados en el departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Universidad Politécnica de Valencia (DOMÉNECH-CARBÓ et al., 2001; DOMÉNECH-CARBÓ et al., 2008) o en el Departamento de Química-Física de la Universidad de Santiago de Compostela en colaboración con el Centro Galego de Restauración de Arte Contemporáneo (SAN MARTÍN et al., 2004; LAZZARI et al., 2005). Dentro de este mismo contexto de líneas de investigación prioritarias, se encuentra una de las que se aborda en el grupo de investigación en el que se ha desarrollado el trabajo que aquí se presenta¹⁸.

Como se verá a lo largo de esta Tesis, en la mayoría de ocasiones, los plásticos tienen unas deficientes propiedades de conservación en comparación con otros materiales habituales en colecciones y museos. Así, muchos de ellos muestran graves signos de deterioro en pocas décadas, hecho especialmente habitual en el caso de

¹⁶ A este respecto, ver http://www.tate.org.uk/research/tateresearch/majorprojects/naum_gabo.htm [última consulta: 7 de febrero de 2010].

¹⁷ Disponible online en <http://www.tate.org.uk/research/tateresearch/tatepapers/> [última consulta: 7 de febrero de 2010].

¹⁸ Grupo de Investigación Técnicas de Documentación, Conservación y Restauración del Patrimonio (referencia del grupo 930420). Grupo de investigación de la UCM consolidado y validado por la ANEP.

algunos polímeros semi-sintéticos y la mayoría de sintéticos, algunos de los cuales se fabrican “con fecha de caducidad”. Sin embargo, a pesar de esta situación, se constata el hecho de que en el contexto general de la Conservación, estos materiales son relativamente desconocidos. En la mayoría de los casos, la formación actual de los profesionales de la Conservación apenas contempla este campo de estudio que, indudablemente, requiere una formación específica. Por esta razón, será necesario que pasen varios años o lustros, al menos, para que los profesionales de la Conservación afronten su salida al mercado laboral con una preparación adecuada que les permita asumir estos nuevos retos.

Esta Tesis nace, por tanto, con el objetivo de contribuir al conocimiento profundo de estos materiales, habitualmente tan desconocidos en el contexto de la Conservación del Patrimonio Cultural. Muchos de los objetos y Obras de Arte que legaremos a nuestras futuras generaciones serán, en gran parte, plásticos, por lo que los conservadores y restauradores del futuro deberán estar preparados para afrontar los nuevos desafíos que estos materiales plantean, conociendo en profundidad su naturaleza y adecuando las estrategias de Conservación y Restauración a su problemática específica.

* * * * *

OBJETIVOS

Los objetivos propuestos en esta Tesis son los siguientes:

- Establecer la incidencia del empleo del plástico en el Arte Moderno y Contemporáneo, así como sus vinculaciones y sinergias con el desarrollo tecnológico de la industria de los plásticos.
- Evaluar la validez, aportaciones y limitaciones de las antiguas patentes de invención como fuente de documentación aplicable al estudio de las piezas realizadas en plástico, así como de sus sistemas de moldeo.
- Conocer en profundidad el desarrollo histórico y tecnológico que afecta tanto a la composición como al procesado de los plásticos naturales, semi-sintéticos y sintéticos desarrollados hasta la II Guerra Mundial.
- Establecer los procesos implicados en la degradación de los materiales plásticos con mayor presencia en colecciones, así como las posibles estrategias de conservación aplicables a ellos.
- Revisar aquéllas actuaciones, ensayos y métodos analíticos que permitan identificar tanto la naturaleza de la pieza de plástico como sus procesos de degradación.
- Establecer una metodología adecuada que permita la identificación de plásticos en base a los métodos anteriormente descritos.
- Evaluar la validez de la metodología propuesta mediante su aplicación práctica a la identificación de piezas de plástico pertenecientes a diversas colecciones.

METODOLOGÍA

Las primeras precisiones que es necesario hacer en cuanto a la metodología empleada en esta Tesis se refieren a las acotaciones propuestas en el propio título. Así, la investigación realizada se ha centrado en el estudio de los diversos materiales plásticos empleados en el ámbito del Arte y el Diseño, y por tanto, de carácter tridimensional. A lo largo de los distintos capítulos que constituyen esta Memoria, este tipo de piezas se denominan también “plásticos de moldeo”, ya que se requiere un proceso de moldeo previo (inyección, termoformado, compresión, etc.) para su manufactura. Quedan, por tanto, fuera del ámbito de esta investigación los diversos polímeros empleados tanto como material filmógeno como en materiales de archivo (por ejemplo, películas de cine o soporte fotográfico), los cuales presentan una problemática propia. Asimismo, esta investigación se acota cronológicamente al año 1945, año de gran relevancia a nivel histórico por la finalización de la II Guerra Mundial; este momento marca una inflexión también en la industria de los plásticos, iniciándose un periodo de obtención incesante de nuevos polímeros sintéticos. Tan sólo en el estudio del plástico como material artístico en el siglo XX (Capítulo I) se amplía dicha acotación, dada la imposibilidad de desvincular las manifestaciones artísticas posteriores y con el fin de ofrecer una visión más completa del panorama artístico contemporáneo.

Ha sido voluntad de la autora realizar esta investigación en el más amplio contexto documental, empleando para ello tanto fuentes primarias como secundarias de la más variada tipología. Entre las fuentes primarias consultadas se incluyen manuscritos, entrevistas a artistas, datos aportados por coleccionistas e investigadores, diarios, documentación original de los fabricantes, fotografías, informes de conservación, anuncios, así como artículos de publicaciones de la época. En este contexto, una de las fuentes primarias más relevantes empleadas en esta Tesis son las antiguas patentes, tanto de invención como de diseño. Este tipo de documentos han proporcionado datos muy relevantes sobre la composición, la tecnología y los procesos de moldeo empleados para la manufactura de los materiales plásticos y también se han revelado como una fuente de estudio de gran interés para la catalogación de las piezas.

Dada la relevancia del estudio de estas fuentes y su escaso uso actual, que potencialmente puede ampliarse a muchos otros campos, se ha dedicado uno de los capítulos de esta Tesis (Capítulo III) a su metodología de estudio y aplicación práctica,

con la intención de que sirva como herramienta para otros investigadores interesados en su consulta.

Asimismo, también se han empleado en la investigación multitud de fuentes secundarias, seleccionando entre ellas las más rigurosas y aquellas que aportan informaciones más actualizadas sobre el estado de la cuestión: en este sentido, se han empleado artículos en publicaciones internacionales de reconocido prestigio en el ámbito de la Conservación, así como otras específicas del ámbito científico-técnico. También se han incluido en la investigación las diversas ponencias publicadas en congresos nacionales e internacionales de estos ámbitos.

Hay que señalar que la práctica totalidad de las fuentes primarias y secundarias consultadas se encuentran publicadas en lenguas extranjeras, fundamentalmente en inglés, por lo que en muchos casos la autora ha realizado e incluido a lo largo del texto sus traducciones al castellano, procurando que éstas se ajusten fidedignamente al texto original. Sin embargo, en ocasiones, la fuente original presenta una ciertas ambigüedades de interpretación, por lo que en estos casos se incluye asimismo a pie de página el extracto en su lengua nativa.

En algunos capítulos de esta Tesis (Capítulos VII y VII, referidos respectivamente a la conservación e identificación de los materiales plásticos) el enfoque general es considerablemente más práctico. El estudio de la degradación de cada tipo de plástico se ha realizado a partir de piezas pertenecientes a diversas colecciones, entre las que están la Colección Lessa, el Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, el Archivo Cartográfico y de Estudios Geográficos del Centro Geográfico del Ejército, así como de diversas colecciones privadas. La selección de las mismas se ha realizado siguiendo criterios de representatividad, singularidad de la pieza o debido que mostraban evidentes signos de degradación. También en este ámbito han resultado de gran interés las informaciones aportadas por diversos coleccionistas; en este sentido, algunas piezas de plástico excepcionales en nuestro país (por ej. de *bois durci* o *gutapercha*) se han podido estudiar acudiendo a coleccionistas del ámbito internacional.

Siguiendo las recomendaciones de la Real Academia de Lengua Española, se ha empleado en esta Tesis Doctoral el sistema de referencias bibliográficas propuesto por la Normativa UNE 50-104-94 e ISO 690:1987, así como la normativa ISO 690-2:1997

en lo que respecta a recursos electrónicos. Asimismo, se ha empleado el sistema autor-fecha (sistema Harvard) para referenciar las fuentes bibliográficas en el texto.

También es necesario precisar que en el ámbito de esta Tesis, se empleará frecuentemente el término de “Conservación” según la reciente propuesta de terminología de la XVª Conferencia Triannual ICOM-CC, desde la que se considera ésta como *“Todas aquellas medidas o acciones que tengan como objetivo la salvaguarda del patrimonio cultural tangible, asegurando su accesibilidad a generaciones presentes y futuras. La conservación comprende la conservación preventiva, la conservación curativa y la restauración. Todas estas medidas y acciones deberán respetar el significado y las propiedades físicas del bien cultural en cuestión.”*. Por ello, a lo largo de este texto en muchos casos se omitirá el empleo de la fórmula “Conservación-Restauración”, muy generalizado, ya que queda incluido bajo el término propuesto.

Dado que el desarrollo de esta Tesis se inscribe en el ámbito de la investigación artística, se ha procurado también de modo especial aportar la documentación visual necesaria que permita materializar las informaciones o discusiones presentadas en el texto; con este fin, se han incluido a lo largo de los diversos capítulos más de doscientas figuras. En gran parte de los casos se presentan fotografías originales de la autora; en otros casos, por la excepcionalidad o representatividad de la pieza, se han empleado imágenes de otros autores, siempre refiriendo los créditos de éstas en su correspondiente pie de figura. Además, los diferentes capítulos se completan con más de una treintena de tablas y cuadros sinópticos, los cuales permiten sistematizar informaciones o datos de relevancia.

Finalmente, el desarrollo de esta Tesis se completa con documentación de interés recogida en los Anexos. Éstos se refieren a los acrónimos empleados en la designación de los diferentes tipos de plásticos, un listado con los nombres comerciales de los plásticos de moldeo y tres anexos con las principales patentes relacionadas con los plásticos naturales, semi-sintéticos y sintéticos, las cuales han sido estudiadas en los capítulos correspondientes.

* * * * *

CAPÍTULO I

EL PLÁSTICO COMO MATERIAL ARTÍSTICO EN EL SIGLO XX

CAPÍTULO I. EL PLÁSTICO COMO MATERIAL ARTÍSTICO EN EL SIGLO XX

I.1. INTRODUCCIÓN

Históricamente, los distintos movimientos y formas de expresión artísticos han estado influenciados por los avances tecnológicos, científicos e industriales asociados a las distintas épocas. Lógicamente, esta influencia también se ha puesto de manifiesto en el Arte Moderno y Contemporáneo¹.

Como se ha visto en capítulos anteriores, los plásticos se han convertido en los materiales más relevantes del siglo XX y su desarrollo y producción industrial han tenido un gran impacto tecnológico, industrial, histórico y cultural. Por tanto, atendiendo a este hecho, no resulta extraño imaginar que también el plástico haya sido uno de los materiales artísticos más destacados en el arte del siglo XX. Es bien sabido que uno de los rasgos propios del Arte Moderno y Contemporáneo es la investigación material, por lo que los artistas del último siglo no han ignorado las posibilidades que ofrecían estos nuevos materiales (GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA; SAN ANDRÉS, 2002). Sus nuevas propiedades y ciertas cualidades estéticas, como la ligereza, la transparencia, o su aspecto industrial los hacen muy interesantes para los artistas del último siglo. Pero, además, el plástico presenta otras connotaciones ideológicas ineludibles como son su asepticismo, su vinculación a conceptos como el de “reciclaje” o su pertenencia a la esfera de la cotidianidad. Todas estas circunstancias los alejan de la esfera de los materiales tradicionalmente considerados “artísticos”. A todo lo anterior, hay que añadir otros aspectos puramente prácticos, tales como su accesibilidad o su bajo coste. La importancia de los nuevos materiales plásticos queda reflejada en las palabras de los artistas Marcel Bieffer y Beat Zraggen, para los que *“los artefactos de plástico serán los testigos más importantes de nuestro tiempo”*² (BIEFER y ZGRAGGEN, 1991).

La incorporación de los nuevos plásticos se produce en el contexto general del arte del siglo XX, caracterizado por el empleo de materiales no destinados a su uso artístico; de esta manera, fieltros, ceras, envases y tubos fluorescentes entran en los museos y galerías, ampliando hasta el infinito el “catálogo” de los materiales artísticos.

¹ Como se ha mencionado en la Introducción, se hace referencia al Arte Moderno en el sentido descrito por Atkins (ATKINS 1990: 102), que incluye el periodo que comienza en la década de 1860 y finaliza los años 70; las manifestaciones artísticas posteriores se engloban en el contexto del Arte Contemporáneo.

² (T. del A.). En el texto original: *“Plastic artifacts will be the most important witnesses to our time”*.

Esta apertura conlleva, sin embargo, una cierta dificultad para el espectador, que debe superar los prejuicios ante el empleo de ciertos materiales; en el caso de los plásticos, algunos de ellos están vinculados a su carácter perecedero o su bajo coste. De este modo el artista Tony Cragg afirma (CRAGG, 1989: 15): *“Muchos materiales se han originado como sustitutos de materiales naturales por razones económicas y por ello, automáticamente se han considerado de valor inferior. Y muchos otros, como parte de construcciones prácticas y sistemas industriales, han asumido una función cotidiana y banal. Esta banalidad supone un obstáculo que es esencial superar para iniciar un diálogo con la obra.”*³

Esta irrupción del plástico en el panorama artístico del siglo XX se ha visto favorecida también por otros hechos, entre los que se destaca la agilización en la ejecución de la obra. Así, los plásticos permiten sustituir materiales de vaciado tradicionales, tales como el bronce, o materiales de talla que exigen un gran trabajo de ejecución, como la madera o la piedra (BEERKENS, 2002). Esto permite al artista un trabajo muy rápido y una cierta inmediatez en la consecución de la obra artística, hecho que también se produce al el ámbito de la pintura con la llegada de los nuevos aglutinantes sintéticos, de rápido secado.

Otro de los factores más relevantes que han propiciado el uso de estos materiales poliméricos es su carácter poliédrico y versátil de estos materiales. En su dimensión puramente formal, la versatilidad de los plásticos se hace patente en el infinito número de acabados que pueden presentar: existen plásticos de gran transparencia, mientras que otros son opacos; los hay elásticos y deformables, mientras que otros muestran un comportamiento rígido; unos son ligeros y “etéreos” mientras que otros, por el contrario, son densos y “pesados”. Por otro lado, estas características también se ponen de manifiesto en lo que se refiere a su carga iconológica y a sus múltiples significados, directamente relacionados con ciertos movimientos artísticos modernos y Contemporáneos. Por ejemplo, en el caso de las primeras vanguardias constructivistas, se podría hablar de un plástico industrial y, al mismo tiempo, símbolo de la modernidad; para los artistas pop, el plástico sería un símbolo de la cultura de

³ T. del A. En el texto original: *“Many new materials originated for economic reasons, as substitutes for natural materials and as such have automatically been valued as inferior. And, many others as part of practical constructions and industrial systems have assumed an everyday, banal function. This banality provides a hurdle that is essential to overcome in order to start a dialog with the work.”* Este texto fue publicado por primera vez en Tony Cragg, Kestner-Gesellschaft. Hannover, 1985-6.

masas; en el arte *povera* se emplea un plástico de desecho o reciclado y, por último, los hiperrealistas emplean los materiales plásticos como medio de imitación de lo real.

Tal y como ocurre en el caso de otros materiales de producción industrial, los artistas emplearán plásticos destinados a otros usos (por ej. a embalaje, usos alimentarios, construcción) y, por tanto, nacidos con una “fecha de caducidad” fijada según el fin para el que fueron concebidos. Este hecho parece no ser muy decisivo a la hora de su selección ya que para muchos artistas Contemporáneos la perdurabilidad en el tiempo de sus obras está completamente subordinada a su poder expresivo (HUMMELEN, 1999: 171). Así, a lo largo del siglo XX, los artistas habitualmente han escogido los materiales plásticos por sus cualidades estéticas o su significado iconológico, sin atender a criterios de perdurabilidad. La entrada de este tipo de materiales en los museos como parte integrante de la obra artística obliga al conservador a intentar alargar su vida útil, procurando que su aspecto y significado se mantengan lo más posible en el tiempo (VAN OOSTEN, 2005: 161). En las últimas décadas, multitud de obras de arte fabricadas con materiales plásticos han sido objeto de estudio y controversia ante su delicado estado de conservación; necesariamente los conservadores-restauradores deben replantearse nuevos retos relacionados con los criterios y técnicas de conservación y restauración, que difieren en ocasiones de aquéllos aplicados a las obras de arte más tradicionales. Así, en las situaciones más extremas y ante la inminente desintegración de algunas de piezas fabricadas con plásticos intrínsecamente inestables, se ha optado por decisiones tales como la sustitución de elementos o la fabricación de réplicas,

Una de las facetas más enriquecedoras que se derivan del empleo artístico de los plásticos se refiere a una nueva forma de vinculación entre el Arte Moderno y Contemporáneo y el ámbito científico-técnico.⁴ A lo largo del siglo XX, muchos artistas contemporáneos comienzan a establecer relaciones con técnicos e ingenieros químicos de la industria de los plásticos con el fin de conocer la naturaleza de estos complejos materiales, sus propiedades, su metodología de uso y, de este modo, poder optimizar sus posibilidades expresivas en la obra artística (BASSLER, 1972). Existen numerosos ejemplos de esta nueva forma de colaboración, entre los que encuentran Naum Gabo, quien trabajará con el doctor John Sisson, químico de la división de

⁴ Esta relación ya se inicia en el siglo XIX y deriva de los grandes avances que experimenta la Química en ese siglo y su acertado criterio de vincular sus nuevos adelantos tecnológicos a la producción de nuevos materiales y procesos (como por ejemplo pigmentos y técnicas de tinción) a otros ámbitos de la sociedad, incluido el artístico.

plásticos de Imperial Chemical Industries (ICI), Abraham Tobías, que trabajará con los químicos e ingenieros de la compañía Rohm and Hass para obtener paneles de PMMA concebidos para su colocación en el *Brooklyn Polytechnical Institute* (NEWMAN, 1969: 19) o la compañía DuPont, que colaborará con Bruce Beasley en sus trabajos con el *Lucite*. Este tipo de colaboraciones irá incrementándose con el paso de las décadas.

Como se verá a lo largo de este capítulo, las primeras propuestas artísticas que se valieron del plástico como materia expresiva estuvieron vinculadas al constructivismo y a los preceptos defendidos en el Manifiesto Realista. Sin embargo, es necesario mencionar dos interesantes precedentes: por un lado, la proclama del empleo de nuevos materiales artísticos protagonizada por artistas futuristas como Umberto Boccioni (1882-1916), quien defendía en el “Manifiesto Técnico de la Escultura Futurista” (1912) la necesidad de emplear novedosos materiales tales como el cartón, el cemento, el cuero, los trapos, los espejos o lámparas eléctricas⁵ (CAWS, 2001: 177-178). Esta actitud supuso un importante precedente conceptual, si bien nunca llegó a traducirse en la incorporación práctica de los nuevos plásticos por parte de los artistas futuristas.

Otro interesante antecedente lo constituyen algunos de los primeros *ready mades*⁶ realizados por Marcel Duchamp (1887-1968) en la primera década del siglo XX. En estas pioneras obras, el artista incorpora objetos del entorno cotidiano, entre los que se encontraban, casualmente, algunos fabricados en materiales plásticos. De este modo, surgen *ready mades* tan emblemáticos como *Sculpture du voyage* (1918) compuesto de tiras de gorros de baño⁷ pegados y atados con cuerdas que se tensaban y sujetaban a las esquinas de la sala (Fig. I.1). Duchamp expone varias veces esta “escultura de viaje” durante los siguientes años, hasta que el plástico de los gorros

⁵Sorprendentemente, el manifiesto no hacía mención alguna a los plásticos. En el texto original: “It is necessary to destroy the pretended nobility, entirely literary and traditional, of marble and bronze, and to deny squarely that one must use a single material for a sculptural ensemble. The sculptor can use twenty different materials, or even more, in a single work, provided that the plastic emotion requires it. Here is a modest sample of these materials: glass, wood, cardboard, cement, iron, horsehair, leather, cloths, mirrors, electric lights, etc.” Ver CAWS, 2001, pp. 172-178.

⁶En este contexto se emplea el concepto definido por *The Dictionary of Art* según el cual quedan definidos los *ready-mades* como “objetos prefabricados de uso cotidiano, aislados de su contexto funcional y elevado al estatus de arte por el mero hecho de ser seleccionado por el artista” (T. del A.). Esta acepción se viene empleando desde 1915 y tendrá su mayor representatividad en las obras de Duchamp de los años 1913 a 1921. Ver TURNER, 1996, vol. 26, pp. 50-51.

⁷ En una postal de la época con la imagen de la obra, el propio Duchamp anota “*caoutchouc*” en referencia al caucho con el que estaban fabricados los gorros (Fig. I.1). A este respecto, ver SEEKAMP, 2004.

comienza a desintegrarse⁸. En palabras de propio artista: “*Este juego duró tres o cuatro años, pero el caucho se desintegró, y la obra desapareció*”⁹. La pérdida de algunos de estos *ready mades* originales, fabricados en plástico¹⁰ sólo ha podido solventarse en parte mediante la fabricación de réplicas, como la reedición de *Pliant...de Voyage* de Schwarz (1964) (Fig. I.2) o la réplica de *Sculpture de Voyage* realizada por Richard Hamilton para la Tate Gallery (1966).



FIG. I.1. POSTAL CON LA IMAGEN DE *Sculpture de voyage* (1918) EN LA QUE MARCEL DUCHAMP ANOTA “CAOUTCHOUC” (CAUCHO)



FIG. I.2. MARCEL DUCHAMP: *Pliant...de Voyage*
Réplica de 1964 (original 1916)
Ready-made

Habrà que esperar, por tanto, a las innovadoras obras de los hermanos Naum Gabo (1890-1977) y Antoine Pevsner (1886-1962), quienes en sus esculturas constructivistas de las primeras décadas del siglo XX se centran en el empleo de nuevos plásticos semi-sintéticos, como el *nitrato de celulosa* en forma de lámina

⁹ (T. del A.). En el texto original: “*This game lasted three or four years, but the rubber rotted, and it disappeared*”. A este respecto, ver CABANNE, 1971, pp. 59-60.

¹⁰ Por ej. *Pliant...de Voyage -UnderWood-* de 1916 y la mencionada *Sculpture du voyage*, de 1918). Estas obras fueron reproducidas a escala de miniatura en su famosa “*Boite-en-Valise*” (1941). Ver SHEARER, 2000.

transparente. Experimentan, asimismo, con otros materiales como el *acetato de celulosa*, material que se sustituirá en la década de los años 30 por un material transparente de excelentes propiedades, el *poli(metil metacrilato)*¹¹, el cual, además, presentaba una mayor estabilidad. Paradójicamente, muchas de las primeras obras plásticas constructivistas, concebidas con una intención de eterna modernidad, en la actualidad se encuentran decoloradas, deformadas y, en algunos casos, se han desintegrado completamente (RANKIN, 1998).

Una vez concluida la II Guerra Mundial¹², los plásticos sintéticos entran de forma masiva en los hogares europeos y norteamericanos y, del mismo modo, lo harán también en los museos. A partir de los años 60, las obras ejecutadas con plásticos sintéticos constituirán una parte significativa de las colecciones artísticas contemporáneas, y estos materiales serán empleados por artistas del ámbito del pop-art, del minimalismo, del llamado arte *povera* (PÉREZ; PARGA, 1998:13), del *nouveau réalisme*, del hiperrealismo, etc. hasta llegar a la actualidad. Durante la década de los 80 y 90, se producirá una cierta normalización en el empleo de estos nuevos polímeros, que ya no se utilizan a causa de su novedad sino por su interés expresivo, situándose al mismo nivel que otros materiales disponibles para uso artístico.

La gran relevancia adquirida por los plásticos en el ámbito artístico tiene reflejo en ciertas exposiciones monográficas realizadas en las últimas décadas, que tienen el plástico como denominador común y tema central de su discurso. Ejemplo de ello son exposiciones como la titulada '*Chimeriques polymeres: Le plastique dans l'Art du XXeme siecle*'. (1986, Musee d'Art Moderne et d'Art contemporain, Niza) que recogía grandes obras fabricadas en plástico durante el siglo XX, y con presencia de artistas como Arman, César, Spoerri, Koons, Burri, Hesse u Oldenburg, o la más reciente '*Styrofoam*' (2008, Rhode Island School Design) que reunía obras fabricadas en este versátil material¹³ por diversos artistas como Heide Fasnacht, Tony Feher, Tom Friedman, Folkert de Jong, Steve Keister, Sol LeWitt, Bruce Pearson, Shirley Tse,

¹¹ En la mayoría de las catalogaciones de museos y colecciones este material aparece mencionado con dos de sus denominaciones comerciales, *perspex* o *plexiglas*.

¹² Aunque en esta tesis se estudian los materiales plásticos comercializados hasta la II Guerra Mundial, en este capítulo se han incluido también referencias a materiales plásticos y obras artísticas creadas con posterioridad, dada la imposibilidad de desvincular estas obras a las ejecutadas anteriormente, y con el fin de ofrecer una visión más completa del panorama artístico Contemporáneo.

¹³ *Styrofoam*® es la marca registrada de una espuma compuesta principalmente por *poliestireno* desarrollada por la compañía Dow Chemical Co. en la década de los cuarenta.

Richard Tuttle y B. Wurtz. Tal y como se verá más adelante, estas exposiciones tienen interesantes precedentes en otras celebradas en la década de los 60, en las que el plástico se convertía en el eje unificador de artistas muy diversos, como en ‘*Plastics*’ (1965, Galería John Daniels) o en ‘*A Plastic Presence*’ (1969, Milwaukee Art Center).

A lo largo de este capítulo se pone de manifiesto el extendido empleo de los plásticos entre los artistas contemporáneos¹⁴, que se producirá especialmente en el ámbito de la escultura, las instalaciones¹⁵ y los llamados *ready-mades*. También excepcionalmente el plástico se empleará en obra pictórica, si bien se trata más de “assemblages” u obras de arte bidimensionales que propiamente de pinturas.

* * * * *

¹⁴ Dado el extensivo empleo de los materiales plásticos en el Arte Contemporáneo, en este capítulo se ha referenciado una selección de artistas y obras, atendiendo a criterios como su relevancia, representatividad o su novedoso empleo del plástico como material artístico.

¹⁵ En este contexto se emplea el concepto definido por *The Dictionary of Art* según el cual las instalaciones son “construcciones o *assemblages* concebidas para un interior específico, habitualmente durante un periodo de tiempo y que se diferencian de la escultura convencional por su dominio físico del espacio como conjunto” (T. del A.). Esta acepción se emplea de modo generalizado desde los años 60, si bien sus precedentes se remontan a los años 30, década en la que se celebran las exposiciones surrealistas en Londres y París. Ver TURNER, 1996, vol. 15, pp. 868-869.

I.2. PRIMERAS APROXIMACIONES ARTÍSTICAS A LOS NUEVOS MATERIALES PLÁSTICOS: EL MOVIMIENTO CONSTRUCTIVISTA Y LA BAUHAUS

La introducción de los plásticos de moldeo en el arte del siglo XX se inicia en las primeras décadas del siglo XX y es protagonizada por artistas del ámbito del constructivismo. Este movimiento, heredero del arte abstracto, fue fundado como tal por Vladimir Tatlin y Alexander Rodchenko en la Rusia de 1915, manteniendo su vigencia hasta finales de los años 20. Sus orígenes se remontan a la gran influencia que ejercen las construcciones¹⁶ de Picasso sobre Tatlin, quien comienza a realizar en esta época obras completamente abstractas y con materiales industriales, razón por la cual sus seguidores (entre los que se encuentran Naum Gabo y Antoine Pevsner) comienzan a autodenominarse constructivistas. Estos artistas emplearán multitud de materiales de bajo coste y producción industrial, tales como latas o alambre soldado, pero sin duda su principal aportación son la incorporación de unos nuevos materiales: los plásticos (GARCÍA, 2007: 183). De este modo, emplearán el *nitrato* y el *acetato de celulosa*, el *poli(metil metacrilato)* y el *nylon* en forma de filamento. Estos materiales presentaban interesantes propiedades estéticas como su transparencia, así como las propiedades físicas adecuadas para poder ser trabajados de modo sencillo, doblando, ensamblando, cortando o puliendo elementos hasta obtener esculturas con un acusado carácter geométrico y de gran pureza visual.

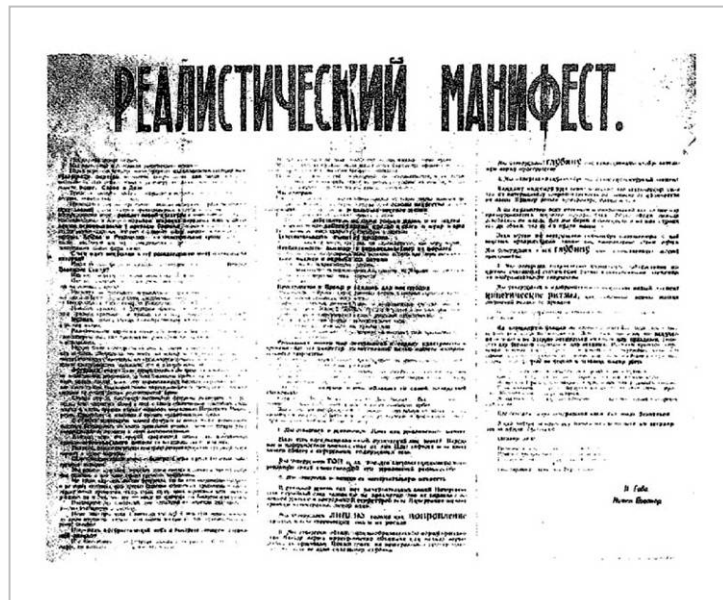
El empleo del plástico en las primeras obras constructivistas de Naum Gabo y Antoine Pevsner es, en realidad, el reflejo de la nueva posición en la que se sitúan estos artistas y que les lleva a proclamar el llamado Manifiesto Realista¹⁷ en el año 1920 (Fig. I.3). En él se recogían las nuevas ideas artísticas del constructivismo (BANN, 1974: 3-11), especialmente en el ámbito de la escultura, y se defendían los conceptos de la línea y el plano frente a la tradicional masa escultórica:

¹⁶ Picasso concibe estas obras durante la primera década del siglo XX y las plantea como naturalezas muertas en tres dimensiones.

¹⁷ En el origen de este movimiento se encuentran los textos y teorías de Vladimir Tatlin, Kasimir Malevich o El Lissitzky. La proclamación de este manifiesto acompañaba a la celebración de una exposición al aire libre de las obras de Gabo y Pevsner en el Bulevar Tverskoy de Moscú. Para su divulgación se repartieron 5.000 copias del mismo por toda la ciudad. A este respecto, ver BANN, 1974, p. 6.

“Renunciamos a la escultura en cuanto masa entendida como elemento escultural. Todo ingeniero sabe que las fuerzas estáticas de un cuerpo sólido y su fuerza material no dependen de la cantidad de masas; por ejemplo: una vía de tren, una voluta en forma de T, etc. Pero vosotros, escultores de cada sombra y relieve, todavía os aferráis al viejo prejuicio según el cual no es posible liberar el volumen de la masa. Aquí, en esta exposición, tomamos cuatro planos y obtenemos el mismo volumen que si se tratase de cuatro toneladas de masa. Por ello, reintroducimos en la escultura la línea como dirección y en esta afirmamos que la profundidad es una forma espacial.”¹⁸

FIG. I.3. MANIFIESTO REALISTA
PROCLAMADO EN MOSCÚ POR
GABO Y PEVSNER EN EL AÑO 1920



Estos nuevos conceptos de plano y línea se podían plasmar mediante el empleo de los nuevos plásticos, ligeros y etéreos y, como ya se ha mencionado, fácilmente manipulables, renunciando de este modo a muchos de los materiales empleados durante siglos, tales como la piedra, la arcilla o el bronce. Además, los plásticos simbolizaban la modernidad, la llegada de una nueva cultura industrial (LODDER, 2007). Sin embargo, a pesar de la intención innovadora con la que Gabo concibió estas obras, paradójicamente, sus primeras obras (por ej. las fabricadas en PMMA) actualmente carecen del aire de modernidad que tuvieron en su origen; durante estos primeros años de desarrollo de los plásticos todavía se producían materiales poco homogéneos e industrialmente menos perfeccionados que los disponibles hoy en día

¹⁸ Extracto del ‘Manifiesto Realista’ (1920) publicado en CHIPP, 1995, pp. 350-354.

por lo que, estas piezas muestran actualmente un cierto aire “artesanal” muy alejado de la intención inicial con la que fueron creados (POTTS, 2007).

Desde sus inicios el artista ruso Naum Gabo¹⁹ (1890-1977) se afana en la búsqueda de piezas (todavía figurativas) que resultaran más aéreas y huecas, para lo que emplea planchas de cartón, contrachapado (KRAUSS, 1981: 58-60), acero galvanizado, o láminas opacas de *nitrato de celulosa* (Fig. I.4). Posteriormente, tras su vuelta a Rusia en 1917, comenzará a realizar relieves más abstractos y a trabajar también con *nitrato de celulosa* transparente. De hecho, la primera escultura construida con una lámina de celuloide transparente es la titulada *Model for Column*, fechada en 1920-21²⁰ (PULLEN, 1999: 48) (Fig. I.5). Como en el caso de otras esculturas de pequeño formato, esta pieza estaba destinada inicialmente a servir de modelo o maqueta de otras obras de mayor escala y fabricadas finalmente con materiales más estables, el cristal y el acero²¹.



FIG. I.4. NAUM GABO: *Head of a Woman*
c. 1917-20 (obra original 1916).
Nitrato de celulosa y metal,
62.2 x 48.9 x 35.4 cm
Cortesía Metropolitan Museum of
Modern Art.

¹⁹ En la época de la I Guerra Mundial, Gabo adoptará este apellido para no ser confundido con su hermano, el también artista Antoine Pevsner.

²⁰ Recientemente, algunos autores como M. Hammer y C. Lodder han puesto en tela de juicio la disponibilidad del nitrato de celulosa en este contexto antes del año 1926. A este respecto, ver PRICE et al., 2008, p. 82.

²¹ Actualmente se conserva una versión de esta pieza (maqueta) de 105 cm en el Museo Guggenheim de Nueva York y otra de 193 cm en el Museo Humlebæk de Louisiana.

FIG. I.5. NAUM GABO: *Model for Column*
1920-21
Nitrato de celulosa
143 x 95 x 95 mm
Tate Gallery of Modern Art ©Nina Williams



Durante esta época, su hermano Antoine Pevsner (1886-1962) también se encuentra trabajando con estos nuevos materiales; tras años dedicados a la pintura, el artista ruso comienza a hacer sus primeras obras escultóricas experimentales con el celuloide, siempre guiado por su hermano (ALLEY, 1981, p. 589). Uno de sus más interesantes ejemplos de empleo del nitrato de celulosa es la cabeza (*Head*) del año 1923-4, actualmente en la colección de la *Tate Gallery of Modern Art* (Fig. I.6). Esta obra, que Pevsner ofrecerá como regalo a Gabo, muestra un aspecto mucho más figurativo que las obras que ya estaba realizando su hermano en esta misma época.

FIG. I.6. ANTOINE PEVSNER: *Head*, 1923-4
Nitrato de Celulosa
770 x 590 x 920 mm
Tate Gallery of Modern Art ©ADAGP



*celulosa*²², material que comienza a utilizar a su llegada a Alemania en 1922 (PRICE et al., 2008: 82) y con el que “construirá” algunas de sus obras más emblemáticas. Pero será a partir de los años 30 cuando Gabo viva una intensa época creativa, experimentando con multitud de plásticos y convirtiéndose en el artista pionero en el empleo de un nuevo material con interesantísimas cualidades estéticas: el PMMA o *poli(metil metacrilato)*, material mucho más estable que el *acetato de celulosa*. Para ello, cuenta con la ayuda de su amigo el doctor John Sisson, químico de la división de plásticos de *Imperial Chemical Industries* (ICI); el Dr. Sisson le proporcionará algunos de los primeros materiales plásticos sintéticos disponibles, como el *Perspex*, que empleará por ejemplo en la obra *Construction in Space (Crystal)* (1938), *Construction on a Line*, (c.1935-1937), *Spheric Theme: Translucent variation*²³ (c. 1937) y la famosa *Construction in Space with Crystalline Centre* (c. 1938-1940) (Figs. I.7 y I.8).

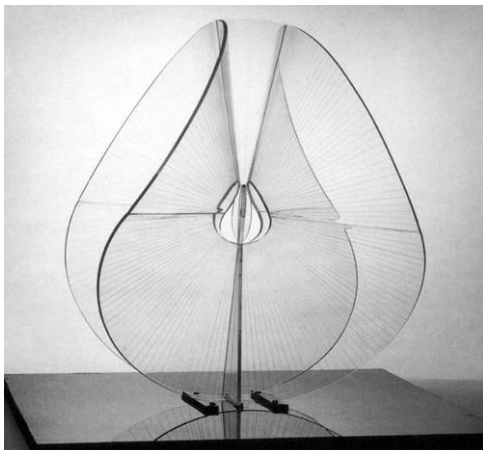


FIG. I.7. NAUM GABO: *Spheric Theme: Translucent Variation*, c.1937, (réplica 1951)
Perspex (PMMA) 570 mm. diámetro
Solomon R. Guggenheim Museum, New York. © Nina Williams



FIG. I.8. NAUM GABO: *Construction in Space with Crystalline Centre*, 1938-40
Perspex (PMMA) y Nitrato de Celulosa
324 x 470 x 220 mm
Tate Gallery of Modern Art ©Nina Williams

A finales de los años 30, Gabo también empleará el PMMA para realizar réplicas de algunas de sus obras más tempranas, aprovechando su mayor flexibilidad y

²² Los recientes estudios realizados mediante espectroscopía FTIR revelan que las láminas de acetato de celulosa utilizadas en las esculturas de Naum Gabo son en su mayoría de *diacetato de celulosa*, un material de difícil conservación: así se ha identificado, por ejemplo en ‘*Two Cones*’, (colección Tate Gallery) (PULLEN; HEUMAN, 1988). En los análisis efectuados también se ha identificado la presencia de una mezcla de *tri-fenil fosfato*, *di-etil ftalato* y *sufonamida* añadidas como plastificantes.

²³ Actualmente se exhibe una réplica de esta obra, realizada en 1951. Ver LODDER, 2007.

transparencia. Así, en 1937 realiza una copia de la obra de 1920 *Square Relief* y también restaura o reconstruye con PMMA varias de sus esculturas anteriores. A pesar de que en muchas fuentes bibliográficas se menciona que Gabo fue conocedor de la inestabilidad del *nitrato* y el *acetato de celulosa* y que ello le llevó a emplear el *PMMA*, lo cierto es que el artista durante décadas ni es consciente ni admite este hecho. Así, el propio artista afirma “[la obra] *seguirá estando intacta, a no ser que se rompa deliberadamente*”²⁴.

Tampoco admitirá, en un principio, los deterioros que estaban sufriendo algunas sus obras con el paso de las décadas (por ej. grietas o descohesiones), achacándolos a las inadecuadas condiciones de exposición (PRICE et al., 2008: 82) o a posibles daños recibidos en la manipulación. A pesar de ello, el evidente estado de deterioro de muchas de ellas le lleva a tener que realizar multitud de reparaciones o restauraciones de piezas expuestas en museos y colecciones particulares. En otros casos, el deterioro de las piezas será ya irreversible, como en el caso de una de las famosas *Construction on a line*, cuyos “restos” se encuentran actualmente conservados en el Archivo de la Tate Gallery (LODDER, 2007). A partir de la década de los 60 la realidad se impone, y Gabo se enfrenta al innegable hecho de que muchas de sus obras son inestables, lo que le llevará a fabricar versiones en metal de obras que había realizado inicialmente con materiales plásticos.

Ante este panorama, es lógico suponer que el estado de conservación de muchas de las obras de Gabo sea en la actualidad preocupante. La problemática existente en torno a esta situación ha llegado a ser objeto central de discusión de un simposio internacional celebrado en la Tate Gallery y patrocinado por la Fundación Andrew W. Mellon, bajo el título *“Inherent Vice: The Replica and its Implications in Modern Sculpture”*. En este simposio²⁵ se plantearon las necesidades y experiencias en torno a la fabricación de réplicas de este tipo de piezas, fabricadas con materiales inherentemente inestables y que mostraban un deterioro grave e irreversible (HACKNEY, 2007). Igualmente, durante las últimas décadas se han presentado diversas publicaciones y ponencias en torno a la problemática asociada a la conservación de las

²⁴ T. del A. En el texto original: “it [the work] will continue to be intact, unless deliberately broken” (CHANNIN, A.L. ‘Gabo Makes a Construction’, *Art News*, vol. 52, n.7, 1953, pp. 34-37, tomado de LODDER, 2007).

²⁵ También se abordó la problemática planteada por ciertos *ready-mades* de Duchamp, la obra ‘*Merzbau*’ de Kurt Schwitters, las construcciones de Alexander Rodchenko, o las obras fabricadas con látex de Eva Hesse (GALE, 2007).

obras de este artista. Un ejemplo es la obra *'Linear Construction N.2'* de 1949²⁶ compuesta de planchas transparentes de *plexiglas* (PMMA) de 8 mm de grosor e hilo de poliamida (nylon) de 0,5 mm de grosor (ABEN, 1995). Actualmente, la obra muestra una microfisuración del PMMA, posiblemente debida a la acción de los disolventes que estaban presentes en los adhesivos utilizados en su realización²⁷. Asimismo, debido a fenómenos de hidrólisis y foto-oxidación, sus fibras de poliamida (*nylon*) se han vuelto quebradizas, han amarilleado y ha sufrido rupturas en las zonas cercanas a los bordes afilados del *Plexiglás*, provocando la necesidad de su sustitución por otras nuevas. Otro de los casos más interesantes es el de *'Construction in Space, Two Cones'* (1927), realizada con láminas de acetato de celulosa y que actualmente se encuentra en un precario estado de conservación debido, principalmente, a procesos de hidrólisis (desacetilación), que han provocado la aparición de grietas, descohesiones y graves pérdidas de material (Fig. I.9) (PRICE ET AL., 2008).



FIG. I.9. NAUM GABO:
*Construction in Space: Two
Cones* (estado de la obra en
2001)
Cortesía Nina Williams.
Fotografía: Joe Mikuliak.

Las primeras obras constructivistas realizadas en materiales plásticos tendrán gran influencia en el ámbito de la escultura de la época y supondrán un interesante

²⁶ Esta obra forma parte de la serie de 26 obras que Gabo crea bajo el nombre de *'Linear Constructions'* y en las que el artista pretende “desmaterializar” la masa escultórica.

²⁷ Esta obra se compone de varias láminas pegadas entre sí, probablemente unidas con adhesivos que curaban mediante evaporación del disolvente.

punto de partida para otros artistas: así, y en una órbita de trabajo similar, se encuentran otros artistas, como el norteamericano Charles Biederman (1906-2004). Biederman entra en contacto con los trabajos de Gabo y Pevsner en la década de 1930, lo que motivará que desarrolle un profundo interés por el constructivismo y los materiales industriales. A finales de esta década, Biederman comenzará a concebir obras con cierta profundidad espacial, que se asemejaban más a un relieve que a una obra pictórica. En palabras del artista, estos relieves son “*arte para la cultura de ciencia-máquina*”²⁸. Este es el caso de la obra ‘*New York, Number 18*’²⁹ (1938) en la que el artista emplea láminas plásticas para crear formas planas, jugando con la capacidad de estos materiales para conformar superficies distintas, unas coloreadas y otras completamente transparentes³⁰ (Fig. I.10). Aunque en la catalogación de la obra no aparece la composición específica del polímero empleado, hay que señalar que numerosas obras de Biederman de similares características y realizadas entre los años 1938 y 1947, fueron realizadas con *plexiglas* (PMMA) (GRIEVE, 1982: 1).



FIG. I.10. CHARLES BIEDERMAN: *New York; Number 18*, 1938
Madera pintada y plástico(?) 78.7 x 54.6 x 10.2 cm.
Metropolitan Museum of Art.
© Charles Biederman

²⁸ BIEDERMAN, C. *Art as the Evolution of Visual Knowledge*. Red Wing: 1948, pp. 599-600. Tomado de GRIEVE, 1982, p. 1.

²⁹ Obra propiedad de la colección Metropolitan Museum of Art. Ver http://www.metmuseum.org/toah/hd/mome/ho_1980.419.htm [última consulta: 2 de abril de 2009]

³⁰ Sus siguientes trabajos realizados en la década de 1940, son profundamente abstractos y no serán bien recibidos entre la crítica y el público en general, si bien con la llegada del movimiento Op Art (*Optical Art*) en los años 60, se relanzarán estas obras con un interés renovado. Ver MUSTALISH, 2000.

Contemporáneamente al movimiento constructivista, en el entorno alemán surge con fuerza la Bauhaus³¹, escuela de arte, arquitectura y diseño revolucionaria en la época, fundada en 1919 por el arquitecto Walter Gropius en Weimar (Alemania). La Bauhaus, impulsora de las vinculaciones entre arte y diseño, contaba entre sus maestros con figuras tan relevantes como Kandisky, Klee, Albers o Moholy-Nagy (1895-1946). Este último se convertirá también en otro de los artistas pioneros en el empleo de los materiales plásticos, siguiendo la estela de los ya mencionados Gabo y Pevsner (KRAUSS, 1991: 57). Igualmente, su influencia será acusada en el entorno artístico norteamericano dado que inaugurará la llamada ‘Nueva Bauhaus’ en Chicago en 1937.

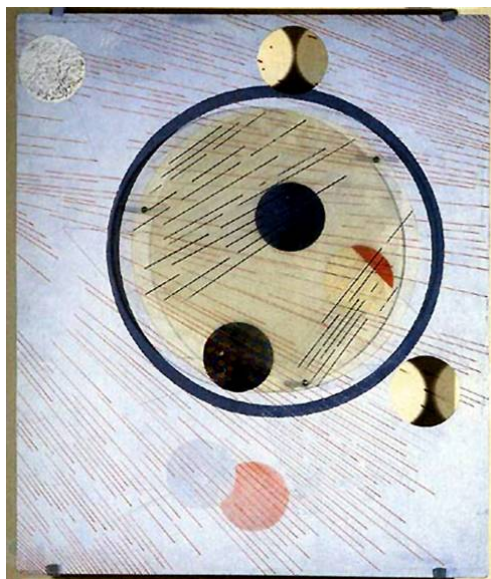
Fotógrafo, diseñador, tipógrafo, teórico y pintor húngaro, considerado como uno de los más importantes teóricos de la Bauhaus³² y en la que trabajó junto a Gropius, Moholy-Nagy siempre estuvo profundamente interesado por los nuevos materiales que proporcionaba la industria. En 1935, Moholy-Nagy inicia su trabajo con plásticos con una serie de pinturas en las que incorporaba estos nuevos materiales (Fig. I.11) (ALLEY, 1981: 531); sus reflexiones en torno su empleo quedan recogidas en sus propios textos (MOHOLY-NAGY, 1985: 149-50):

“Aunque los plásticos son materiales nuevos, aún no probados plenamente, yo tenía la sensación de que era preciso trabajarlos, a pesar del riesgo de lograr efectos bonitos. Conocer a fondo estos materiales, y desarrollar técnicas para manipularlos puede ser cuestión de décadas. Tampoco se han resuelto los problemas técnicos de la pintura sobre estos nuevos materiales. Luego de dudosos experimentos con lacas industriales, que no eran firmes, intenté pintar con pigmentos oleosos sobre láminas transparentes. A fin de evitar el riesgo de que la pintura se descamara, raspé el plástico en multitud de pequeñas líneas, esperando que en esta forma se asegurara el pigmento. Cubrí las líneas grabadas con pintura al óleo, que quedó afirmada en pequeñas grietas.”

³¹ El nombre *Bauhaus* deriva de los términos alemanes de “edificio” (*bau*) y “casa” (*haus*), empleados para evocar la idea de una fraternidad que trabaja para construir una nueva sociedad.

³² Inicialmente Moholy-Nagy ejerció como director del taller de metal de la Bauhaus y, posteriormente, pasó a dirigir el curso preparatorio.

FIG. I.11. LÁSZLÓ MOHOLY-NAGY:
Space Modulator Experiment,
Aluminium 5, 1931-5
Aluminio y Rhodoid, 860 x 710 mm.
Colección Privada, Alemania.



Con los años, Moholy-Nagy terminaría desarrollando especialmente su trabajo con aquéllos plásticos que le proporcionaban cualidades de transparencia, como el PMMA, con el que trabajará desde finales de los años 30 hasta su muerte. La mayoría de estas obras se concibieron para ser suspendidas del techo, por lo que presentaban un ligero movimiento que proporcionaba una experiencia de visión cambiante. Un ejemplo significativo de este grupo de obras realizadas con láminas de PMMA es la escultura suspendida titulada *Leda and the Swan* (Fig. I.12), actualmente propiedad del IVAM, y en la que el artista trabajó con láminas de *plexiglas* que fueron moldeadas con la ayuda de calor.



FIG. I.12. LAZLSLO MOHOLY-NAGY: *Leda and the Swan*, 1946. Plexiglás.
Cortesía Instituto Valencià D'Art Modern.
Fotografías: Juan García Rosell

La constante exploración material también le condujo a trabajar, fundamentalmente a partir de los años 30, con otros materiales como el *Rhodoid*³³, la caseína formaldehído (*galatita*) o el fenol-formaldehído (*Baquelita*) (GARCÍA, 2007: 185). Sin embargo, y a pesar de este gran interés por el empleo de los plásticos sintéticos, Moholy-Nagy era escéptico frente a la publicidad y la información de los fabricantes, siendo consciente de los problemas de conservación que éstos podrían plantear; de hecho, manifiesta su preocupación respecto a la conservación de los mismos para las futuras generaciones (MOHOLY-NAGY, 1985:9):

“Todavía debemos ser prudentes en su empleo. Los resultados de los experimentos y las garantías, por no mencionar los avisos publicitarios, deben ser aceptados con reservas, ya que la producción industrial se rige a menudo por los beneficios inmediatos y no por las necesidades.”

Estas reflexiones convierten a Moholy-Nagy en un artista pionero y singular en la preocupación por la conservación de estos nuevos materiales plásticos, que fueron empleados masivamente en las siguientes décadas. Ya superada la II Guerra Mundial, el plástico geométrico e industrial de los constructivistas y de la Bauhaus se transformará en un material con multitud de vertientes expresivas, tal y como se verá a continuación.

* * * * *

³³ *Rhodoid* es una marca comercial del *acetato de celulosa* comercializado por la compañía francesa Societé des Usines Chim. Rhone-Poulenc.

I.3. LA ECLOSIÓN DE LOS MATERIALES PLÁSTICOS EN EL ARTE CONTEMPORÁNEO

La llegada masiva de estos materiales al ámbito del Arte Contemporáneo se produce a partir de la II Guerra Mundial, momento en el que éstos (especialmente, los de origen sintético) se incorporan ya totalmente a la vida cotidiana (BEERKENS, 2002: 8). Debido en parte a esta incorporación, a partir de los años 50 y, especialmente a mediados de los años 60, se produce una época de euforia en la que multitud de artistas de la más diversa orientación incorporan materiales plásticos en sus obras. Esta situación queda recogida en el texto del catálogo *‘Tony Cragg: Signs of Life’*:

“A finales de los años 50, el plástico y la tecnología en general conquistan el mundo del arte (también), lo que dio lugar a una serie de investigaciones científicas y pseudo científicas, así como a obras de arte que empleaban sobre todo métodos y productos industriales. Muchos artistas desertaron de la tradición en aras de la química y la mecánica”(CRAGG, 2003: 21)

Los plásticos irrumpen, por tanto, en el ámbito de las galerías y pronto estarán también presentes en las principales colecciones de Arte Contemporáneo. A mediados de los 60 comenzarán a organizarse exposiciones monográficas con el plástico como tema central, tal es el caso de la exposición titulada *Plastics* en la galería John Daniels (1965) que agrupaba esculturas en plástico de artistas de la talla de Donald Judd o Robert Smithson³⁴ (BOETTGER, 2004: 49-50). Poco después, en 1969 se celebrará otra exposición de gran envergadura en torno a estos materiales llamada *A Plastic Presence* organizada por el Milwaukee Art Center, que recoge obras de cincuenta artistas (MEIKLE, 1995: 232). En cierto modo, la crítica no acogió bien estos trabajos, argumentando que, en muchos casos, los artistas se limitaban a emplear los nuevos plásticos con los métodos y técnicas escultóricas tradicionales (como si fueran, por ejemplo, madera o metal) obviando su expresividad propia.

En algunos casos, la euforia generada en ciertos artistas provoca que se caiga en un cierto efectismo o virtuosismo técnico, haciendo que se olvide la necesaria

³⁴ Antes de desarrollar su trabajo en el ámbito del Land Art, Robert Smithson (1938-1973) realiza algunas obras con materiales plásticos. En la exposición *Plastics* presenta unos paneles de plástico brillantes.

relación que debe existir entre el material y el significado de la obra; paradigma de esta situación es la trayectoria artística del norteamericano Bruce Beasley (1939-). Durante los años 60, Beasley centraba sus esfuerzos en la búsqueda de un material transparente que le permitiera jugar con lo externo y lo interno, en el que la cara frontal y la posterior de la pieza se unieran en una misma imagen. Tras descartar el empleo del vidrio por su gran peso y sus dificultades técnicas de manejo, Beasley consigue importantes avances en el moldeo de una nueva resina sintética, el ya mencionado PMMA, especialmente en piezas realizadas a gran escala. Ejemplo de ello es su obra más emblemática, *'Apolymon'*, resultado de la convergencia entre los intereses artísticos de Beasley y los de la firma DuPont, que aportará el material para su fabricación. Esta obra tendrá su origen en una maqueta fabricada por Beasley con *Lucite*³⁵, galardonada como semifinalista en un concurso patrocinado por el estado de California³⁶ y cuya fabricación a gran escala supuso un enorme reto técnico. Tras año y medio de intensa experimentación, Beasley consigue un método adecuado de moldeo por polimerización con calor y presión³⁷, que le permitirá la fabricación de este prodigio técnico fabricado en PMMA completamente transparente y homogéneo, *'Apolymon'*, de casi 4 m. de ancho, 2,75 m de altura y 1,20 m de fondo, con un peso de 5.900 kg (Fig. I.13).

FIG. I.13. BRUCE BEASLEY y su escultura *Apolymon* (1969), fabricada en PMMA.



³⁵ Como se ha detallado anteriormente, *Lucite*® es la denominación del PMMA comercializado por la firma Du Pont.

³⁶ A este respecto, ver FATH, M.: 'Between Expression and Construction: Consistency and change in the work of Bruce Beasley', disponible en <http://www.brucebeasley.com/home.htm>. [último acceso 11 de Marzo de 2009].

³⁷ En anteriores pruebas, Beasley no obtuvo buenos resultados ya que quedaban atrapadas burbujas de aire en la masa polimerizada. Por ese motivo, surge la necesidad de aplicar presión durante el proceso, para lo que empleará un autoclave de enormes dimensiones (definido el "autoclave" como una "cámara de paredes gruesas destinada a llevar a efecto reacciones químicas a gran presión y temperatura elevada" (COLLOCOTT, 1979: 148). La escultura se moldeó en varias piezas que se ensamblaron a una pieza central, y posteriormente se pulió. Los detalles e imágenes del proceso están disponibles en <http://www.brucebeasley.com/Apolymon/Apoly.htm> [último acceso 2 de Marzo de 2010].

A pesar de esta hazaña técnica, la obra ‘*Apolymon*’, así como otras realizadas por Beasley empleando materiales poliméricos, sólo pueden ser puestas en valor por su complejidad técnica y material. Para otros artistas, sin embargo, estos nuevos plásticos estaban llenos de una importante carga cultural. Así, durante la década de los años 60, el plástico se revela como un material muy empleado en el pop art, vinculado directamente a la cultura de masas y a los productos de gran consumo. Artistas como Andy Warhol³⁸ (1928-1987), Allen Jones³⁹ (1937), Robert Rauschenberg⁴⁰ (1925-2008), Richard Artschwager⁴¹ (1923-), Richard Hamilton (1922), George Segal (1924-2000), Roy Lichtenstein⁴² o Claes Oldenburg (1929-) trabajarán con materiales plásticos sintéticos en muchas de sus obras.

En cambio, para otros artistas como Mark Rothko, el plástico era el emblema de un nuevo arte que consideraban aborrecible; así quedó plasmado en el conflicto evidenciado en el *Symposium on Pop Art* celebrado en diciembre de 1962 en el MoMA, en el que el poeta Stanley Kunitz afirmaba que *“los signos, eslóganes y estratagemas, [del Pop Art] provienen directamente del ámbito de la sociedad burguesa que generan imágenes y deseos del hombre de masa; normalmente éstos están fabricados en plástico.”*⁴³

³⁸ Warhol crea en esta época algunas obras consistentes en cubos de *poliestireno* serigrafiados, como en ‘*Portraits of the Artists*’, del año 1967, compuesta por 100 cubos (aprox. 5 cm de lado) serigrafiados con imágenes de diez artistas del entorno de Castelli, entre los que aparece él mismo. Sin embargo, su fascinación por los plásticos es más puramente conceptual que material (MEIKLE, 1997: 231); así, realiza una película llamada ‘*Vinyl*’ (1965) y reinventa el happening con su *Exploding Plastic Inevitable* durante 1966 y 1967, una suerte de eventos multimedia que incluían actuaciones de *The Velvet Underground*, proyecciones de sus películas, bailes y performances. A este respecto, ver JOSEPH, 2005.

³⁹ Ejemplo de sus trabajos son las esculturas de corte erótico realizadas en 1969, bajo el título ‘*Hatstand*’, ‘*Table*’ y ‘*Chair*’, fabricadas en resina poliéster con fibra de vidrio por una compañía londinense dedicada a la fabricación de maniquís.

⁴⁰ A mediados de los años 60, Rauschenberg realiza una serie de paneles móviles serigrafiados sobre *plexiglas* (PMMA) y montados sobre marcos de aluminio, como en la obra ‘*Shades*’, del año 1964. (38x36x29cm, colección MoMA, New York).

⁴¹ Artschwager hace uso de los laminados de *melamina formaldehído* (Formica®) en algunas de sus obras-objeto, como en ‘*Sliding door 11*’ (1967) o en ‘*Table and Chair*’ (1963-4), perteneciente a la colección Tate Modern de Londres.

⁴² En 1965 Lichtenstein realiza una serie de paisajes basados en el titileo lumínico de un plástico lenticular llamado Rowlux; actualmente, el producto comercializado como Rowlux® responde a un plástico lenticular multi-lente fabricado en *vinilo*, *policarbonato* o *propionato de celulosa*.

⁴³ (T. del A.). Ver RATCLIFF, 2008.

Una de las series más interesantes que se producen en el ámbito del pop art, son las llamadas “*Soft Sculptures*”⁴⁴ (esculturas blandas), concebidas por Claes Oldenburg (1929-) durante los años 60 y que realiza empleando materiales plásticos como el *vinilo* o las espumas de *poliestireno*. En ellas, el artista y su mujer Patty Mucha trabajan en colaboración, de modo que Patty es la encargada de coser algunos de los elementos de estas piezas (MCDEVIT, 1965). El resultado final son una serie de obras en el que el objeto cotidiano sufre una metamorfosis en cuanto a su escala y dimensión material, alterando los estereotipos del objeto representado (Fig. I.14).

FIG. I.14. CLAES OLDENBURG: *Soft Pay-Telephone*, 1963.
Vinilo con fibra kapok, montado sobre panel de Madera pintado
118 x 48 x 22 cm.
Solomon R. Guggenheim Museum, New York.
© David Heal



Igualmente el artista británico Richard Hamilton, fiel defensor de la incorporación de los nuevos medios en la creación artística e impulsor de los nuevos aglutinantes sintéticos, sentirá la atracción por estos nuevos materiales plásticos. Un

⁴⁴ El término de “*soft sculpture*” se emplea en su acepción más literal, definida por Max Kozloff en el año 1967: “*Me refiero a ella [escultura blanda] en su sentido más literal, según el cual cede fácilmente a la presión física: un objeto blando puede ser pinchado, apretado [...]. En una palabra, su superficie es elástica y sus densidades escandalosamente cambiantes.*” (T. del A.). Tomado de WARD, 2009. Estas esculturas blandas tienen un interesante precedente en el ya mencionado *Pliant... de voyage –UnderWood-* (1916) de Marcel Duchamp: tal y como el artista afirmaba en 1953: “*Creí que sería buen idea introducir la “blandura” en el ready made- en otras palabras, no siempre la dureza, la porcelana o el hierro, u otras cosas así... así nació es cómo nació*” (T.del A.). Ver SCHWARZ, 2000, p.646.

ejemplo de ello es la obra *'Palindrome'*⁴⁵ realizada con una lámina acrílica lenticular sobre calotipo en color (Fig. I.15). En esta obra, que servirá a Hamilton para familiarizarse con esta nueva tecnología, se juega con las imágenes creadas a tamaño real mediante el empleo de dichas superficies lenticulares, amplificando la idea de visión simultánea.

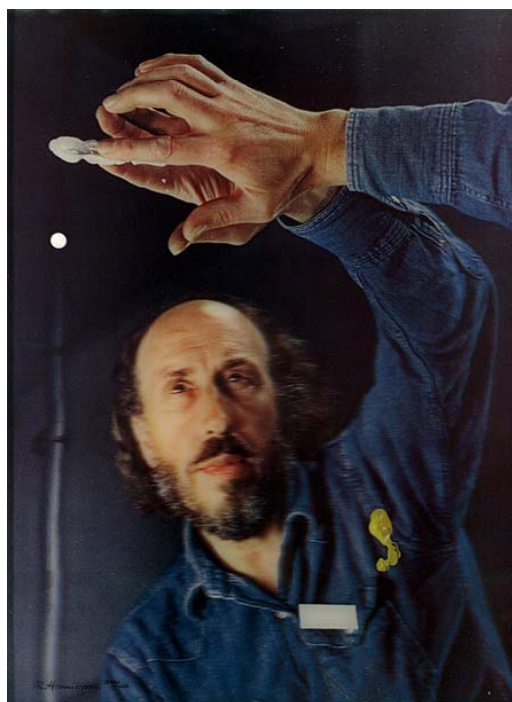


FIG. I.15. RICHARD HAMILTON:
Palindrome, 1974.
Lámina acrílica lenticular sobre calotipo
en color con lámina adhesiva.
59.4 x 44.1 cm.
Cortesía Metropolitan Museum of Art

En una orientación similar a la de los artistas pop, el irlandés Les Levine (1935-) se convierte en uno de los personajes claves en la utilización artística del plástico durante el siglo XX. Les Levine se ve atraído por el bajo coste económico de estos nuevos plásticos y su producción industrial, que los convierten en materiales accesibles para todo el mundo. Este interés le terminará conduciendo a la creación, a partir de los años 60, de sus famosos *'Disposables'* (Desechables), relieves plásticos moldeados por vacío, baratos y que podían ser producidos a gran escala (Fig. I.16). En palabras del artista⁴⁶:

⁴⁵ La obra *'Palindrome'* (en castellano, 'Palíndromo', que significa 'aquella palabra o frase que se lee igual de izquierda a derecha, que de derecha a izquierda' [RAE, 2001]) pertenece al grupo *Mirrors of Mind*, publicado por Marian Goodman and Multiples Inc. (New York).

⁴⁶ (T. del A.) En el texto original: "something called disposable art, in which I was vacuum-forming these simple pieces out of Styrofoam plastic and I was showing them in galleries by the thousands and they were selling for like five dollars or something". Transcripción de las palabras de Les Levine en su entrevista con Davidson Gigliotti el 9 de Diciembre de 1999. Disponible en <http://davidsonfiles.org/LesLevineInterviewPart1.html> [último acceso 3 de Junio de 2009].

“Algo llamado arte desechable, en el que moldeaba en vacío piezas sencillas de styrofoam, que mostré en las galerías por cientos, y que se vendían por unos 5 dólares.”

Fig. I.16. Vista de la
exposición
Disposables (1967) de
LES LEVINE
Cortesía Centre for
Contemporary
Canadian Art.



Les Levine hace un uso extensivo de los materiales plásticos de diversa naturaleza en la mayoría de sus esculturas en instalaciones, lo que le valdrá el sobrenombre de *Plastic Man* (BOURDON, 1969). Uno de los ejemplos más relevantes de estas obras es *'Slipcover'* (1966), una instalación consistente en una habitación forrada con *Mylar*⁴⁷ reflectante, cuyas paredes se hinchaban y deshinchaban, de modo que el volumen de la habitación variaba constantemente (Fig. I.17). Esta experiencia se acompañaba de la proyección de imágenes y la emisión en directo del sonido distorsionado en el interior de la instalación.

FIG. I.17. LES LEVINE:
Slipcover, 1966
© Les Levine



⁴⁷ *Mylar* es la marca registrada por DuPont Teijin Films para comercializar los films de poliéster (polietilentereftalato) desde la década de 1950.

Otro modo muy diferente de entender el material plástico es el asociado a las obras e instalaciones minimalistas. En este entorno, los materiales industriales adquieren una gran relevancia (PÉREZ; PARGA, 1998), por lo que los nuevos plásticos, materiales eminentemente industriales, también encontrarán un lugar de preferencia. Artistas como Donald Judd (1928-1994), Richard Serra (1939-), Craig Kauffman (1932-), Carl André (1935-) o Sol Lewitt (1928-2007) emplean diferentes plásticos, a menudo con acabados pulcros y geométricos que evitan la huella personal del artista.

Así, el artista californiano Craig Kauffman⁴⁸ comienza a realizar relieves plásticos de fabricación industrial a finales de 1963. Sus primeras obras incorporaban formas complejas que sobresalían de la superficie plana y habitualmente estaban fabricadas en PMMA (*plexiglas*). En 1967, las formas de los relieves se vuelven más regulares y simétricas (Fig. I.18); estas obras se consiguen mediante el moldeo al vacío, empleando un sistema similar al utilizado en la fabricación de piezas y carcasas de automóvil.⁴⁹

FIG. I.18. CRAIG KAUFFMAN:
Untitled, 1968-69.
Acrílico y esmalte sobre
plexiglás moldeado al
vacío. 55x132x30 cm.
Cortesía Franklin Parrasch



También vinculado a este entorno minimalista, el artista Donald Judd (1928-1994) tras su abandono de la pintura a principios de los años 60, retoma las tres dimensiones valiéndose de los nuevos polímeros sintéticos. Como anterior pintor, Judd entiende el color y sus herramientas, pero no se reconoce en el aspecto

⁴⁸ Algunas de sus obras de este periodo están disponibles a través de la galería neoyorquina Franklin Parrash. Ver <http://www.franklinparrasch.com/artists/craig-kauffman/> [última consulta: 2 de Abril de 2009]

⁴⁹ Este es el caso, por ejemplo, de la obra '*Untitled*' (T01071), del año 1967, con unas dimensiones de 46,7 x 142,6 x 23,8 cm, propiedad de la Tate Modern (Londres) o *Untitled*, 1968-69, expuesta en la Galería Franklin Parrash y que se muestra en imagen.

“cosmético” de la pintura aplicada como recubrimiento. En esta búsqueda de nuevos materiales que evitaran este aspecto, Judd realiza en 1963 la obra *‘Untitled’* (DSS 38) incluyendo por primera vez una pieza opaca color púrpura de PMMA (*plexiglás*) (Fig. I.19). Este material, moldeado por colada entre dos cristales, ofrecía un acabado similar al vidrio en cuanto a su brillo, grosor y regularidad, pero, a diferencia de éste, resultaba considerablemente más fácil de manejar.

FIG. I.19. DONALD JUDD: *Untitled* (8 March 1965), 1965
Acero y plexiglas
50x 121 x 86 cm.



Judd encuentra en las planchas de *plexiglás* coloreadas un material similar a la pintura obtenida directamente del tubo, si bien los colores en los que se comercializan las planchas le resultan muy limitados; esto le llevará a superponer dos capas de coloraciones diferentes, consiguiendo un efecto similar al de las veladuras pictóricas (Fig. I.20)⁵⁰.

FIG. 20. Vista de la exposición
Donald Judd: Colored Plexiglas.
Cortesía L&M Arts Gallery.
Fotógrafo: G. Hanson.



⁵⁰ Recientemente, en 2009, se han reunido algunos de sus trabajos más relevantes en PMMA en la exposición monográfica bajo el título “*Donald Judd, Colored Plexiglas*” (Galería L&M Arts, Nueva York).

En su afán de experimentación con materiales escultóricos no convencionales, otro artista emblemático del minimalismo, Richard Serra (1939-), comienza a trabajar en 1966 con materiales como los tubos fluorescentes de neón o el plomo, pero también con materiales plásticos como el caucho vulcanizado. En algunas de estas obras, este plástico semi-sintético desempeña un relevante papel: tal es el caso de *Chunk* (Fig. I.21) o *To Lift* (ambas del año 1967, colección MOMA). En esta última obra, Serra aplica una nueva metodología de creación en la que las obras surgen de la combinación entre los materiales y las acciones físicas implicados en la creación de esculturas. Así, anota algunos verbos en papeles (ej. enrollar, curvar) y los asigna a los materiales que tiene en su estudio. Dentro de este planteamiento, esta obra será el resultado de la aplicación de la acción asociada al verbo “levantar” (en inglés, *to lift*) al caucho vulcanizado (Fig. I.22). Tal y como afirma el artista:

“Tenía la impresión de que en vez de pensar qué es lo que la escultura tenía que ser y cómo iba a conseguirlo, ¿qué tal si tan sólo representaba estos verbos en relación al material, sin preocuparme de los resultados?”⁵¹

FIG. I.21. RICHARD SERRA: *Chunk*, 1967.
Caucho vulcanizado, 123 x 45 x 50 cm.
Colección MoMA, Nueva York



⁵¹ (T. del A.) En el texto original: *"It struck me that instead of thinking what a sculpture is going to be and how you're going to do it compositionally, what if you just enacted those verbs in relation to a material, and didn't worry about the results?"*.

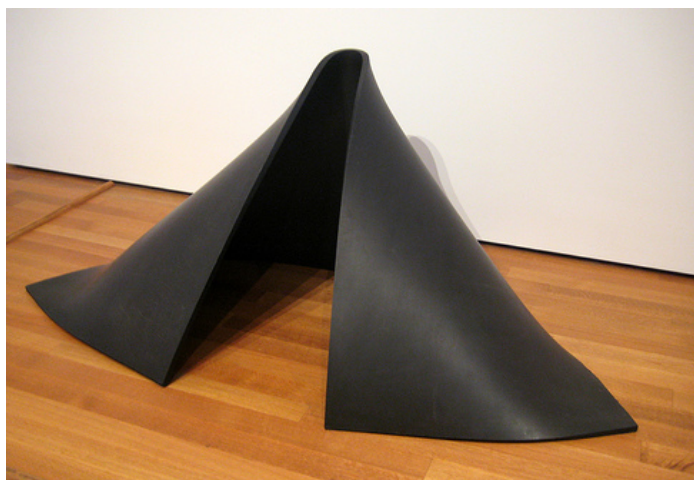


FIG. I.22. RICHARD SERRA: *To lift*, 1967.
Caucho vulcanizado, 91 x 200 x 152 cm.
Colección MoMA, Nueva York

Serra es en todo momento consciente de los efectos del envejecimiento sobre sus obras, de modo que en ocasiones permite que éstas sean exhibidas apoyadas en el suelo, en vez de en posición vertical, que era la colocación original para la que fueron concebidas. En el caso de la obra mencionada anteriormente, titulada *To Lift*, el artista acepta la realización de una réplica para su exposición, en el caso de que la obra original se encontrara en un delicado estado de conservación y siempre y cuando fuera posible encontrar una lámina de caucho vulcanizado de similares características a la original (COOKE, 2007).

También en el entorno del minimalismo se produce la incorporación de otro de los materiales sintéticos más empleados en algunas manifestaciones artísticas contemporáneas: el ya mencionado *Styrofoam*⁵². A partir de los años 60, esta espuma sintética se empleará en las instalaciones de Carl André⁵³ (1935-) o en las de Sol Lewitt en los años 90, en las que se disponen fragmentos de este material pintados y montados sobre una pared (Fig. I.23).

⁵² *Styrofoam* es una marca registrada empleada por la compañía Dow Chemical para designar la *espuma de poliestireno extruida*. Este material es empleado como aislante, en la industria del embalaje y para su uso en manualidades.

⁵³ Ejemplo de ello es la obra *Reef*, del año 1966, realizada con vigas de *styrofoam*. A este respecto, ver GOODMAN, 1998.



FIG. I.23. SOL LEWITT: *Red and yellow styrofoam on a blue wall*, 1995
Pared pintada de azul y piezas de Styrofoam pintadas. Dimensiones variables

En el entorno del *Nouveau Realisme*⁵⁴, también se encuentran interesantes ejemplos del empleo de materiales plásticos. Sus usos y resultados son muy diversos y reflejan el espíritu de este grupo artistas que pretendía mantener su “singularidad colectiva”. Los *Nouveaux Realistes* mantenían, en todo caso, un lugar común que era la apropiación de lo real, en palabras de Pierre Restany “*un recyclage poétique de la realidad urbana, industrial y publicitaria*” (RESTANY, 1990: 76). Así, cada uno de ellos incorporará estos nuevos materiales con diferentes miradas, ejemplo de ello es la heterogeneidad de las obras de artistas como César (1921-1998), Niki de Saint Phalle⁵⁵ (1930-2002), Christo⁵⁶ (1935-) o Arman (1928-). Este último, por ejemplo, empleará de forma masiva la resina poliéster transparente como medio de inclusión de deshechos

⁵⁴ Inicialmente el *Nouveau Réalisme* se funda en 1960 con una declaración común que firman Yves Klein, Arman, François Dufrène, Raymond Hains, Martial Raysse, Pierre Restany, Daniel Spoerri, Jean Tinguely, Jacques de la Villeglé. Posteriormente se unirán otros artistas como César, Mimmo Rotella, Niki de Saint Phalle, Gérard Deschamps o Christo. Ver HARRISON; WOOD, 2000, p.711.

⁵⁵ Niki de Saint Phalle popularizó en esta época sus coloristas esculturas de resina poliéster reforzada con fibra. Las piezas eran pintadas por el propio autor (a este respecto, ver BEERKENS, 2002). Lamentablemente, la inhalación de los productos tóxicos generados en el proceso de polimerización de la resina le llevó, tras décadas de enfermedad, a fallecer a causa de un enfisema pulmonar.

⁵⁶ Christo emplea multitud de materiales plásticos de diferente naturaleza en sus famosos embalajes. A este respecto, ver LAPORTE, 1985.

domésticos en sus famosas *Poubelles*. De este modo queda descrito por el propio artista:

“Cuando trabajé como profesor en UCLA, gracias a un amigo, Don Valentine, descubrí un nuevo material, el poliéster ‘mass cast’. De una sola vez se podían realizar grandes masas sin necesidad de pasar por pequeñas rebanadas sucesivas como antes [...] luego, para continuar mi trabajo en Francia durante el verano, me hice enviar bidones de 250 litros del mismo plástico” (ARMAN, 2001:54)

Otros de los trabajos en plástico más relevantes del grupo de los *nouveaux realistes* son los realizados por una de sus figuras claves, César Baldaccini (1921-1998), conocido simplemente como César. Este artista francés busca en sus trabajos un juego de conexión con la realidad, empleando para ello elementos cotidianos en sustitución de los materiales artísticos tradicionales, o bien materiales artísticos tradicionales para la representación de objetos cotidianos.

En una primera etapa, que transcurre en los inicios de la década de 1960, el artista realiza esculturas partiendo de desecho metálicos (por ej. coches y motos) que comprime con una prensa hidráulica. Esta serie de esculturas son bautizadas por el artista bajo el nombre de *‘Compresiones’*. A partir de 1965 inicia otra serie titulada *‘Expansiones’* en la que trabaja fundamentalmente con espumas de *poliuretano*. Su ejecución discurría en forma de *happening*⁵⁷ y se iniciaban mezclando los componentes de la espuma de *poliuretano*; posteriormente el artista expandía la mezcla sobre el suelo y ésta solidificaba en diferentes formas. Una vez finalizado el proceso, César cortaba en trozos la escultura obtenida y los repartía entre el público, terminando por destruir la obra creada (SALE, 1995: 99). En 1969, el artista se plantea que estas obras puedan ser conservadas, de modo que las pule, las colorea y las barniza.

El aspecto final de estas obras es fruto de su fluidez inicial y del propio proceso de polimerización de la resina de partida: ésta es derramada y conforme va desplazándose en estado líquido por la superficie sobre la discurre, se va produciendo el proceso de polimerización, haciéndose cada vez más viscosa y, finalmente,

⁵⁷ Estos *happenings* se llevaron a cabo en diferentes ámbitos artísticos, entre ellos en la Tate Gallery de Londres.

solidificando. La consecuencia final de la simultaneidad de estos procesos es una obra artística en la que su proceso creativo parece haberse “congelado” (Fig. I.24).

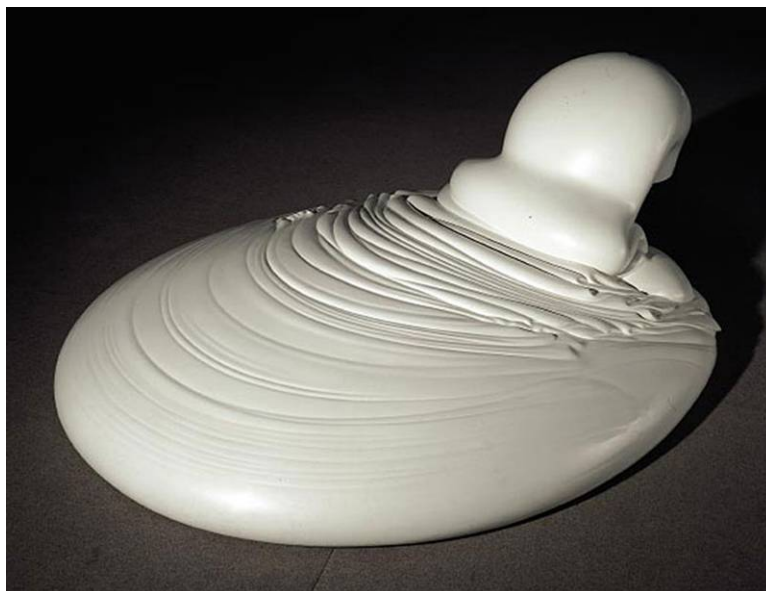


FIG. I.24. CÉSAR BALDACCINI: *Expansion, N. 14*, 1970
Espuma de poliuretano. Cortesía Centre Pompidou París © ADAGP

Contemporánea a los artistas ya mencionados, aunque alejada del ámbito de todos estos movimientos, se sitúa la personal obra de Eva Hesse (1936-1970), artista que puede ser considerada pionera en el empleo artístico de los plásticos (PERRY, 1999) a pesar de la brevedad de su trayectoria artística. Hesse se muestra interesada especialmente por el látex (material que descubre en 1967) y la fibra de vidrio, así como por otros plásticos sintéticos flexibles o translúcidos, que muestren una textura y apariencia “ambigua” (LIPPARD, 1992: 133). Como es bien sabido, el látex es un material extremadamente sensible a la temperatura y a la radiación UV, hecho ya conocido por Hesse. Esta circunstancia ha provocado que muchas de las obras de esta artista realizadas con este material se encuentren muy deterioradas (Fig. I.25)⁵⁸ o se hayan desintegrado completamente; tal es el caso de la obra *‘Stratum’* (1967-68), actualmente perdida (FER, 2002: 77).

⁵⁸ Ejemplo de este hecho es la situación precaria de su obra *Expanded Expansion*, cuya compleja problemática de conservación ha provocado la realización de diversas jornadas de expertos, como la titulada *The Object in Transition: A Cross-Disciplinary Conference on the Preservation and Study of Modern and Contemporary Art*, celebrada por el Getty Conservation Institute en 2008.



FIG. I.25. EVA HESSE: *Expanded Expansion*, 1969.

Varillas de fibra de vidrio, resina polyester, latex y gasa de algodón. 309 x 762 cm)
Cortesía Solomon R. Guggenheim Museum, New York. Fotograf. David Heald

A caballo entre el arte povera y el *art brut*, otro artista, Alberto Burri (1915-1995) experimenta en sus '*Combustioni*' (combustiones) con materiales plásticos quemados⁵⁹ o con el film de PVC, material de grandes posibilidades expresivas por su gran versatilidad y capacidad para incorporar aditivos de muy diversa naturaleza y funcionalidad (GARCÍA FDEZ.-VILLA ET AL., 2008). También el francés Jean Dubuffet (1901-1985), situado ya plenamente en el ámbito del *art brut*, realizará a partir de 1962 una serie de esculturas de *poliestireno expandido*⁶⁰. Dubuffet da forma a los bloques de *poliestireno expandido* cortándolas con la ayuda de un hilo caliente (Fig. I.26) y después los pinta con pinturas vinílicas de llamativos colores.

Estas obras presentaban dos problemas fundamentales: en primer lugar, el amarilleamiento de la espuma del *poliestireno*, y en segundo lugar, la fragilidad del material, que sufría daños ante cualquier mínimo golpe. Esta situación llevará al artista a intentar desarrollar una técnica que combinaba moldeo y transferencia y que consistía, en términos generales, en el mantenimiento de la capa pictórica vinílica de recubrimiento y la eliminación de la masa interior de espuma de *poliestireno*, la cual era sustituida por una resina *poliéster* más estable (PRATT; HOULIHAN; ORDONEZ, 1995:112). Esta técnica era compleja y, además tampoco resultó del completo agrado

⁵⁹ Tal es el caso de *Combustione Plastica*, del año 1958, exhibida en el MNCARS con motivo de la exposición antológica de Alberto Burri (2006).

⁶⁰ Estas obras están relacionadas con la serie llamada "*L'Hourlope*", que se prolongará hasta 1974. En ellas, el artista articula una estructura de casillas ordenadas y delimitadas por un grueso contorno, empleando una paleta muy limitada. Esta serie servirá de punto de partida para la llegada a las obras tridimensionales fabricadas en diferentes materiales plásticos.

de Dubuffet, ya que ocasionaba la pérdida del material original y permitía tan sólo obtener una pieza única. Sin embargo, ya a partir de 1967 y mediante la ayuda de un pantógrafo, Dubuffet logra convertir sus pequeñas piezas de espuma de *poliestireno* en esculturas de gran formato fabricadas en *resina epoxídica*, como en la monumental obra '*Groupe de quatre arbres*' que el artista realiza para la nueva sede del Chase Manhattan Bank en New York (Fig. I.27).



FIG. I.26. Jean Dubuffet recortando un bloque de poliestireno expandido. Cortesía Fondation Dubuffet © ADAGP

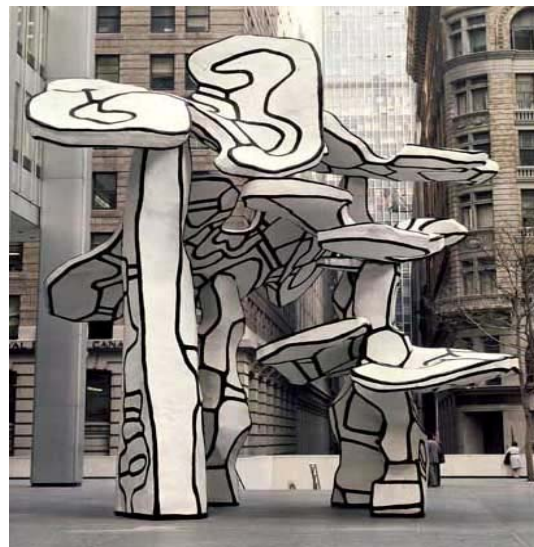


FIG. I.27. J. DUBUFFET: *Groupe de quatre arbres*, 1972 Resina epoxídica pintada con esmalte de poliuretano Cortesía Fondation Dubuffet © ADAGP

En el ámbito de la escultura contemporánea, capítulo aparte merece la irrupción en el mercado de la nueva resina de *poliéster* reforzada con fibra de vidrio⁶¹; esta nueva resina presentaba importantes ventajas, como su bajo coste y su gran resistencia, lo que permitía a los artistas fabricar esculturas de gran formato empleando escasos medios materiales. Además, las piezas así realizadas presentaban la ventaja de ser mucho más ligeras que si hubieran sido fabricadas con los materiales existentes hasta la fecha, a lo que hay que añadir, que podían ser expuestas al aire libre. Entre los artistas pioneros en la utilización de estas resinas destacan las figuras de Joan Miró (1893-1983) o Henry Moore (1898-1986), quien lo empleará para realizar esculturas monumentales de exterior.

⁶¹ Este tipo de resina reforzada es obtenida por primera vez en 1942 por la compañía US Rubber y se comercializará masivamente a finales de la década los 40. Ver GRAZUL, 1976.

También en los años 70, ya en el entorno de la escultura hiperrealista, diversos artistas como John de Andrea (1941) o Duane Hanson (1925-1996) emplean este tipo de resina adoptando una mirada más propia del pasado, en la que los materiales plásticos servían como sustitutos e imitación de otros materiales. Así, tras su moldeo, la resina se recubría de una capa de policromía. De este modo, John de Andrea utilizará las resinas *poliéster* y resinas *vinílicas* para realizar figuras policromadas que pretenden engañar al ojo del espectador como en *Mujer en la cama*, 1974-75. Del mismo modo, Duane Hanson empleará estos nuevos polímeros, pero generalmente partiendo de moldes obtenidos sobre el modelo en vivo. Durante estos años, Hanson se concentrará en la realización técnica de estas esculturas, desprovistas ya del mensaje social que habían tenido en origen, aunque manteniendo un cierto sentido satírico (Fig. I.28).



FIG. I.28. DUANE HANSON: *Young Shopper*, 1973
Poliéster y resina de fibra de vidrio, policromía al
óleo y accesorios

Eventualmente, Hanson también empleará el vinilo moldeado por colada en vez de la resina poliéster con fibra vidrio, lo que le permitirá obtener las calidades traslúcidas de la piel humana (Fig. I.29) (MEIKLE, 1997: 234). Ya en las últimas décadas, artistas como el australiano Ron Mueck (1958) retoman la estela hiperrealista con una nueva intencionalidad y jugando con la alteración de la escala, en este caso sin realizar vaciados sobre modelo en vivo (TANGUY, 2003).

FIG. I.29. DUANE HANSON: *Man on a bench*, 1977-78
Resina vinílica policromada con
óleo y prendas de vestir
Cortesía Saatchi Gallery



Otra interesante aportación de los nuevos materiales plásticos fue la aparición durante el siglo XX de otra novedosa forma artística; se trata de las piezas hinchables, concebidas a modo instalación o escultura. Originariamente pensadas para su uso en la industria aeronáutica (WARD, 2009), este tipo de estructuras han sido muy utilizadas en el campo del diseño industrial, así como en el ámbito artístico. Uno de los máximos exponentes de su empleo es el artista milanés Franco Mazzucchelli⁶² (1939-) quien concebirá, desde los años 60, diversas intervenciones con estructuras hinchables de PVC, las cuales actúan e interfieren con el medio natural y el entorno urbano.

Ya en los años 90 se encuentran otros interesantes ejemplos de obras artísticas hinchables concebidas a modo de instalación, como las de Bruce Mclean (1944-) para la compañía *Inflate*, o como las de Choi Jeong Hwa (1961-), con sus flores gigantes de vinilo (Fig. I.30).

⁶² El interés de Mazzucheli por los nuevos polímeros sintéticos le llevará también a trabajar con el film de polietileno (*'Riappropriazioni'*, 1975-77), así como en algunas de sus obras más recientes, como *'Bieca Decorazione'*, en las que se abunda en el uso de los materiales plásticos como posible materia expresiva. A este respecto, ver MAZZUCHELLI, 1995.



FIG. I.30. CHOI JEONG HWA: *Clear lotus*, 2009
Vinilo y motor,
230 x 400 cm.
Cortesía del artista y Pekin Fine Arts

Como queda reflejado en algunas de las obras anteriormente citadas, a partir de la década de los 80, y ya plenamente en los años 90, se puede hablar de una cierta normalización en el empleo de los plásticos, que ya no se utilizan a causa de su novedad sino por su interés expresivo propio, al mismo nivel que otros materiales disponibles para uso artístico.

Así, en las obras más recientes del panorama artístico internacional se hallan multitud de ejemplos de muy diversos plásticos incorporados ya plenamente en lenguaje artístico propio del siglo XX. Ejemplo de ello, son los trabajos de artistas como Panamarenko (1940-), en cuyas obras se emplean, por ejemplo espumas de *poliuretano*⁶³ o los de Juan Muñoz (1953-2001), en cuyas obras se emplea resina *poliéster*, en ocasiones combinada con otros materiales escultóricos “nobles”, como el bronce (EBONY, 2002). También Michelangelo Pistoletto (1933-), que empleará la ya mencionada espuma de *poliuretano*, esta vez también combinada con otro de los materiales de la tradición escultórica, el mármol. El empleo de esta espuma permite a Pistoletto un trabajo sumamente rápido (BEERKENS, 2002:9); así, partiendo del material en bloque, es capaz de tallar en cuestión de días el conjunto monumental ‘*Natività*’

⁶³ Un ejemplo del empleo de este material lo constituye la obra *Noordze Pedalo*, 1994 (Museum loor Moderne Kunst, Oostende), publicada en PANAMARENKO, 2002, pp. 66-67.

(Fig. I.31) (mostrado por primera vez en 1981 en la galería Ala Gallery). Además se pueden obtener grandes piezas simplemente adhiriendo unos bloques a otros; en algunas ocasiones, Pistoletto los pinta posteriormente al modo de una “escultura policroma”.⁶⁴



FIG. I.31. M. PISTOLETTO: *Natività*, 1981
Vista de la exposición en la Galería Salvatore Ala
Cortesía Fondazione Pistoletto © S. Tuck

Paradójicamente, Pistoletto también empleará el mármol para “copiar” algunas de sus esculturas de *poliuretano* de gran formato, o superpondrá ambos materiales en una misma pieza, como en el grupo *Quattro Stagioni* (1983-5) (Fig. I.32).



FIG. I.32. MICHELANGELO PISTOLETTO: *Quattro Stagioni*, 1983-1985
Mármol, poliuretano y acrílico. Cortesía Xin Dong Cheng Gallery, Beijing. ©F. Walch

⁶⁴ Un ejemplo de estas obras es la llamada ‘Escultura Nera’, del año 1983, realizada con espuma de *poliuretano* que posteriormente cubre con una capa de preparación y pintura acrílica. Esta obra, propiedad del Van Abbemuseum de Eindhoven, fue analizada por Thea Van Oosten mediante FTIR en 1997, confirmando la presencia de *poliuretano*. A este respecto, ver BEERKENS, 2002.

En estos parámetros de normalización se mueve también uno de los artistas más relevantes de las últimas décadas: para Tony Cragg (1949-), para el que, si bien los materiales son de gran importancia, siempre den situarse al servicio de la intención artística⁶⁵. De este modo, afirma:

*“Hace relativamente poco tiempo los artistas han liberado un extenso vocabulario de materiales, objetos, ámbitos, conceptos y actividades del mundo no artístico para utilizarlo como elemento de un lenguaje rico, capaz de expresar las ideas y sentimientos más complejos. La conversión de objetos y acciones banales en portadores de importantes informaciones- el reconocimiento de que a todo objeto le acompaña un mundo de asociaciones y referencias- fue de gran importancia [...]. Aunque es muy interesante descubrir nuevos materiales, objetos e ideas, los hallazgos no se pueden limitar sólo a esto.”*⁶⁶

Partiendo de estas premisas, Cragg empleará en sus obras multitud de materiales plásticos, cuyo empleo siempre queda supeditado al mensaje de la obra. Así, a principio de los años 80, comienza a trabajar en instalaciones compuestas de multitud de fragmentos plásticos reciclados que se disponen formando una imagen. Una de sus obras más emblemáticas, *Spectrum* (1979), es una instalación de forma rectangular en la que se disponen objetos y fragmentos plásticos de diferentes colores, siguiendo la secuencia del espectro de Newton (ROCHETTE; SAUNDERS, 1996). Estas obras, en principio planas al modo de una alfombra, irán creciendo en profundidad como en las posteriores *Black and White Stack* (1980) y *Spectrum* (bajo el mismo título, pero realizada en 1985) (Fig. I.33). En estas obras Cragg plantea interrogantes sobre si es el fragmento (la parte), o la imagen global (el todo), el que prevalece en el mensaje de la obra (MCEVILLEY, 1999: 301), tal y como aparece también en la instalación *“Britain seen from the North”* (Fig. I.34).

⁶⁵ A este respecto ver conversación del artista con Ludovico Pratesi: ‘The World and its Materials. A Conversation with Tony Cragg’. En CRAGG, 2006, p. 29.

⁶⁶ Extracto del texto de Cragg publicado en el n. 51 del *Carnegie International*, The Carnegie Museum of Art, Pittsburg, 1991. Tomado de CRAGG, 1995, p. 147.

En otros casos, Cragg empleará los plásticos al modo del “object trouvé”, como en *'Fifteen Plastic Bottles'* (1980) o *'Five Bottles on a Shelf'* (1982) (BATCHELOR, 2003: 378).

FIG. I.33. TONY CRAGG:
Spectrum, 1985.
Fragmentos plásticos.
28x200x300 cm.



FIG. I.34. TONY CRAGG:
*Britain seen from the
North*, 1981
Plásticos reciclados
440 x 800 x 10 cm
Cortesía Tate Gallery of
Modern Art
©Tony Cragg



Como se deriva de estos ejemplos, la instalación es una de las formas artísticas en las que el plástico se ha incorporado de forma masiva, especialmente en las últimas décadas. Así ocurre, por ejemplo, en *'Bags'*, de la artista australiana Lauren Berkowitz (1965-) en la que se emplean bolsas comunes de *polietileno* aprovechando sus cualidades táctiles y etéreas, conformando dos paredes de gran tamaño entre las que el

espectador se mueve con una mezcla de sensación de protección y claustrofobia (Fig. I.35).

FIG. I.35. LAUREN BERKOWITZ: *Bags* 1994
Instalación con bolsas de polietileno
© Lauren Berkowitz. Fotograf.: J. Gollings



En la actualidad, el “catálogo” de materiales plásticos accesibles al artista es ilimitado: la aparición de multitud de nuevos polímeros sintéticos, los cuales pueden ser modificados con gran cantidad de aditivos y cargas, amplían sin límite las posibilidades expresivas de estos materiales. Esta situación provoca que, tal y como se ha visto en este capítulo, en la actualidad los plásticos estén presentes en una parte importante de las obras e instalaciones realizadas en últimas décadas; este hecho supondrá todo un reto para el conservador-restaurador, que deberá estar preparado para afrontar la especial problemática de conservación que presentan los materiales más emblemáticos del Arte Contemporáneo.

* * * * *

CAPÍTULO II

LOS MATERIALES PLÁSTICOS: CONCEPTOS GENERALES, NATURALEZA, COMPONENTES Y PROCESOS DE MOLDEO

CAPÍTULO II

II.1. MATERIALES PLÁSTICOS Y POLÍMEROS: DEFINICIONES Y
ORIGEN ETIMOLÓGICO

El origen histórico del término *plástico* se remonta a la Antigüedad Clásica; así, en la cultura griega, ya aparecen vocablos como el verbo *πλασσει*, (*plassein*), que significa moldear o dar forma a una sustancia blanda como la cera o la arcilla, o el adjetivo *πλαστικός* (*plastikos*) en referencia a aquellos cuerpos capaces de ser moldeados. En ocasiones, metafóricamente, el verbo *πλασσειν* (*plassein*) también se refería a la fabricación (o forja) de objetos con el fin de engañar o, simplemente, imitar. Sin embargo, esta última connotación parece haber desaparecido en su traducción al latín (*plasticus*), de éste al francés (*plastique*) y posteriormente a otras lenguas (LIDDELL; SCOTT, 1968: 1089).

Durante muchos siglos se mantuvo la asociación entre el significado de “plástico” y la capacidad de ciertos materiales para adquirir una forma determinada, e incluso, esta relación se amplió adquiriendo unas connotaciones más socioculturales. Por ejemplo, en el siglo XVII, un escritor norteamericano describía la mente de un niño como “la cera bajo la mano plástica de la madre”¹. Más tarde, en el famoso diccionario de Charles Johnson, editado en 1836, se recogía una cita de un poeta de principios del siglo XIX en el que se empleaba el adjetivo “plástico” en referencia a la “capacidad para dar forma”² (JOHNSON, 1836). Unas décadas más tarde se editaba el diccionario *The Century Dictionary* y se ampliaba la anterior definición en referencia a “la capacidad de cambiar o ser modificado; capaz de recibir una nueva tendencia o dirección; como, la mente es plástica en la juventud” (DWIGHT WITHNEY, 1895: 4535). Estas definiciones se mantendrán durante décadas, con la excepción de la incluida en los anexos de este mismo diccionario publicados en 1910, en los que ya aparece el concepto de plástico como “nombre comercial de cualquier clase de sustancias, tales como el celuloide y la viscosa, que han recibido su forma por el moldeo o la presión cuando se encuentran en estado plástico” (SMITH, 1910: 1016). Esta nueva definición ya estaba asociada a ciertos materiales fabricados en esa época y que tuvieron un gran interés industrial. Dentro de esta misma línea, en 1903 la Oficina de Patentes estadounidense (*United States Patent and Trademark Office*) introdujo la clasificación

¹ En el texto original “*like wax beneath the plastic hand of a mother*”. A este respecto, ver MEIKLE, 1997, p.4.

² En el texto original “*Having the power to give form*”.

específica de “Plásticos” a partir de la antigua categoría de “Caucho y Plásticos secundarios”. Aunque esta nueva clasificación excluía explícitamente materiales como el vidrio o la mantequilla, sin embargo, admitía otros como las virutas de corcho o el cuero, prensados para realizar artículos de formas definidas (MEIKLE, 1997: 5).

La primera publicación periódica, directamente relacionada con la industria y comercialización de estos nuevos materiales, fue editada en EEUU en 1925 con el inequívoco nombre de *Plastics*, tomando una de las acepciones de plástico a la que anteriormente se ha hecho referencia y que se había publicado en el suplemento de *The Century Dictionary* de 1910.

Ya en el momento actual, según la Real Academia Española de la Lengua (RAE, 2006), se define el término “plástico” de diferentes modos, entre los que caben destacar dos: por un lado, como adjetivo, en el que se especifica: *“Dícese de un material que, mediante una compresión más o menos prolongada, puede cambiar de forma y conservar ésta de modo permanente, a diferencia de los cuerpos elásticos.”* También aparece otra acepción en la que se indica: *“Dícese de ciertos materiales sintéticos que pueden moldearse fácilmente y en cuya composición entran principalmente derivados de la celulosa, proteínas y resinas”*.

Asimismo, en el Diccionario Científico y Tecnológico Chambers (COLLOCOTT, 1979:) se da una explicación muy completa del significado de “materias plásticas”: *“Nombre genérico con que se designan unas sustancias orgánicas, en su mayor parte productos de condensación o polimerización sintética o semisintética (derivados de la caseína y la celulosa), así como ciertas sustancias naturales (goma laca, betún, pero con exclusión del caucho natural) que bajo el calor y la presión se convierten en plásticas y pueden sufrir la acción de un molde, ser estiradas hasta formar barras, tubos, etc., o ser empleadas en la formación de productos laminados, pinturas, lacas, colas, etc. Los plásticos son termoplásticos o termoestables. La adaptabilidad, uniformidad de composición, poco peso y buenas propiedades eléctricas hacen que las sustancias plásticas tengan multitud de aplicaciones, a pesar de su relativamente escasa resistencia al calor, a la corrosión y a la intemperie”*. Como se puede comprobar, esta definición incluye materiales de origen sintético, semisintético y natural que, tras su adecuado procesado y en función de sus propiedades, pueden tener múltiples aplicaciones.

Dentro del contexto de la ingeniería de los materiales, el término "plástico" se emplea para designar materiales poliméricos que pueden ser moldeados mediante aplicación de presión, normalmente acompañada de calor, y que conservan la forma adquirida de modo permanente. Este comportamiento los diferencia de los materiales elásticos, también conocidos como elastómeros o cauchos, que son aquellos que recuperan su forma y dimensiones originales, una vez que cesa de actuar la tensión deformadora (SMITH, 1998: 327). Actualmente, el concepto de plástico va asociado a los objetos tridimensionales obtenidos a partir de polímeros convenientemente aditivados y procesados.

Por tanto, en el ámbito científico y tecnológico, los plásticos pertenecen a un grupo de sustancias conocidas como *polímeros*, término de origen griego que significa "varias partes", y que hace referencia a compuestos orgánicos de elevado tamaño molecular, constituidos por una cadena de unidades enlazadas mediante enlaces de tipo químico (enlace covalente). Como se verá más adelante, cada tipo de polímero se designa mediante el prefijo *poli-* al que le sigue el nombre de su monómero de partida; así, el *polietileno*, es el polímero formado por la unión de unidades de *etileno* que, a su vez, proceden de la polimerización del monómero *eteno*.

Existen dos grandes grupos de materiales plásticos: termoplásticos y termoestables. Los materiales *termoplásticos* reciben esta denominación por ser sensibles a la acción del calor y de los disolventes, por lo que se pueden fundir y disolver sin que se produzcan modificaciones en su composición química original. Por el contrario, los materiales *termoestables* no pueden fundir y tampoco son solubles.

Los polímeros que conforman los plásticos modernos, mayoritariamente, son de *origen sintético* y se obtienen a partir de monómeros, mediante un proceso de polimerización. Sin embargo, también existen polímeros de origen natural, sintetizados por seres vivos (biopolímeros) que, desde la antigüedad, han sido ampliamente utilizados por el hombre (por ej. caucho, celulosa y materiales proteicos). En los últimos 150 años, algunos de estos biopolímeros, han sido modificados químicamente, obteniendo de esta manera los llamados polímeros semi-sintéticos.

Las características de ciertos biopolímeros son responsables de que el hombre haya sido capaz de moldear sustancias termoplásticas durante siglos, tal y como se verá a lo largo de esta tesis. Uno de los ejemplos más curiosos de composiciones plásticas históricas son los recientemente descubiertos "plásticos de Leonardo da Vinci".

Posiblemente, estos plásticos se aplicaron como recubrimiento y estaban compuestos de pigmentos y adhesivos naturales, a los que se añadía también fibras de origen vegetal. En una descripción recogida en un texto de Da Vinci se menciona la fabricación de una taza que “no se rompería aunque cayera al suelo”³. También menciona en sus descripciones la existencia de una “mezcla policroma” que podía ser empleada para fabricar candelabros, pendientes, collares, etc. Sin embargo, hasta el momento no se han podido identificar ninguno de los objetos mencionados por Da Vinci, tales como cubiertos irrompibles, tableros de ajedrez o piezas de joyería⁴.

Llegados a este punto, convendría hacer una diferencia fundamental entre dos conceptos básicos: *plástico* y *polímero* que, si bien están muy relacionados, no tienen exactamente el mismo significado y, por tanto, no pueden ser empleados como sinónimos. Así, hay muchas moléculas de origen biológico que son poliméricas y, sin embargo, no tienen carácter plástico; tal es el caso de las fibras celulósicas (TÍMÁR-BALÁZSY; EASTOP, 1999: 14). Por otra parte, muy frecuentemente los plásticos están formados por mezclas muy complejas en las que, además del polímero, están presentes otros componentes tales como cargas y colorantes. Por tanto, aunque todos los plásticos son polímeros o mezclas complejas de polímeros y otras sustancias, no todos los polímeros son plásticos.

Etimológicamente, el término “polímero” deriva de las palabras griegas πολυ (*poli*) que significa varios y μέρος (*meros*) que significa parte. Por ello, habitualmente, se piensa que el uso de este término siempre ha hecho referencia a moléculas gigantes formadas mediante la unión de las correspondientes unidades monoméricas. Sin embargo, como veremos a continuación, históricamente, esto no siempre ha sido así.

El origen del uso de este término se remonta al año 1833, año en el que el químico sueco Jöns Jakob Berzelius⁵ acuña el término de “polímero”, empleándolo

³ En el texto original, “*gittata in terra non si romperà*”.

⁴ Comunicación personal (21 de Abril de 2004) del Profesor Alessandro Bagno del Departamento de Química de la Universidad de Padua (Italia), quien ha estado directamente implicado en el desarrollo de la investigación de los llamados “plásticos de Leonardo” junto con el Museo Ideale Leonardo da Vinci. Lamentablemente, hasta la fecha, no se ha publicado ningún texto científico relativo a esta investigación.

⁵ Considerado uno de los padres de la Química moderna, Berzelius (1779–1848) es el responsable de gran parte de la nomenclatura química empleada actualmente. A este respecto, ver WISNIAK, J. ‘Jöns Jacob Berzelius A Guide to the Perplexed Chemist’. *The Chemical Educator*, 2000, vol.5, n. 6, pp. 343-350.

para hacer referencia a compuestos que, presentando la misma fórmula empírica, diferían en cuanto a su peso molecular y propiedades físicas y químicas⁶ (MORAWETZ, 2002: 5; NICHOLSON, 1991: 2). Sin embargo, el uso habitual de este término y su verdadero significado no es asumido hasta un siglo después. Este hecho tuvo relación con las teorías desarrolladas por Hermann Staudinger⁷ quien, a partir del estudio del *polioximetileno* y del *poliestireno*, introduce el concepto de macromolécula en 1920. En principio, sus innovadoras ideas sobre la estructura de los polímeros no fueron bien acogidas por sus colegas y muchos fueron los esfuerzos que tuvo que dedicar a la divulgación de sus descubrimientos⁸. Los numerosos estudios que durante los años posteriores realizó sobre la estructura y propiedades de una serie de polímeros naturales y sintéticos, le permitieron confirmar sus hipótesis que ya en el año 1930, fueron totalmente aceptadas por la comunidad científica. Finalmente le fue concedido el premio Nobel en 1953 «por sus descubrimientos en el campo de la química macromolecular».

Por tanto con fechas anteriores a 1920, e incluso 1930, se puede encontrar en diversos textos el término *polímero* aunque, como se ha detallado anteriormente, éste no se emplea con su actual significado

En lo que respecta al concepto de “plástico”, inevitablemente, éste ha tenido unas connotaciones negativas de las que aún no se han librado las más recientes generaciones, debido probablemente a su carácter efímero o a su empleo como sustituto de otros materiales considerados más “nobles”. Así, durante los años 70 se define ya en algunos glosarios como “irreal; deshumanizado; superficial, sin valor”⁹ (LANDY, 1971: 151). Este tipo de connotaciones un tanto peyorativas ha provocado en muchos fabricantes la necesidad de desligarlo de ese concepto, defendiendo para ello

⁶ Así, el *benceno* (C_6H_6 ; con fórmula empírica CH) estaba considerado como un polímero del *acetileno* (C_2H_2 ; que responde a la misma fórmula empírica CH).

⁷ Hermann Staudinger (1881-1965) comienza sus investigaciones estudiando los polímeros. En mayo de 1922 publica un artículo en la revista *Helvetica Chimica Acta* donde acuña el término de “macromolécula” y sienta las bases de la polimerización. En 1926 expone su hipótesis según la cual un polímero es una larga cadena de unidades pequeñas unidas por enlaces covalentes. Desde 1935 amplía su estudio de las soluciones de polímeros a los *poliésteres*, lo que le permitió descubrir la relación que vincula la viscosidad y el peso molecular. Entre sus trabajos publicados cabe destacar *Die Ketene* (1912), *Die hochmolekularen organischen Verbindungen* (1932), *Organischqualitative Analyse* (1939) y *Makromolekulare Chemie und Biologie* (1947).

⁸ Su mujer, Magda Woit, recalca que “*encontraba oposición en cada una de sus intervenciones públicas*. A este respecto, ver NICHOLSON, 1991: 3.

⁹ T. del A.

los nombres comerciales propios de cada tipo de plástico. Algunos de estos nombres son reconocidos mundialmente y, además, se asocian a materiales con interesantes prestaciones en numerosos ámbitos; tal es el caso del *Nylon*, *Teflón* o *Plexiglás*. Otro eufemismo empleado en referencia a los plásticos es el de “materiales compuestos” (*composites*), utilizado en multitud de industrias para referirse a plásticos con cargas de diferente naturaleza, tales como fibras o materiales de relleno¹⁰.

Muchos de los polímeros que forman parte de la composición de los plásticos de moldeo que hoy conocemos, se fabricaban ya antes de la introducción del actual sistema de nomenclatura referido a este tipo de compuestos que está fundamentado en el conocimiento de su estructura química. Por esta razón, el nombre que se les asignó en su momento no tiene en realidad ninguna relación con su composición; no obstante, en multitud de ocasiones se han mantenido estas denominaciones originales, bajo las que, por otra parte, son vulgarmente conocidos (por ejemplo, *celuloide*, *vulcanita*, *ebonita* o *galatita*). En la actualidad, y en relación a los polímeros de origen mucho más reciente, también es muy frecuente su designación con nombres comerciales implantados por la industria química que los sintetiza y comercializa; así el *poli(metilmetacrilato)* se conoce bajo las denominaciones de *Perspex®*, *Lucite®* o *Plexiglás®*, según sean fabricados por ICI, Dupont o Atoglás, respectivamente, o simplemente como acrílico, incluyéndose bajo esta denominación general tanto los *poliacrilatos* como los *polimetacrilatos*. A continuación se describen los principales sistemas de nomenclatura empleados actualmente para la designación de los polímeros.

* * * * *

¹⁰ Ejemplo de ello es la denominación del *Center for Composite Materials*, centro de investigación de la Universidad de Delaware creado en los años 80, que es, en realidad, un centro de investigación de plásticos sintéticos. A este respecto, ver MEIKLE, 1997, p.7.

II.1.A. SISTEMAS DE NOMENCLATURA DE LOS POLÍMEROS

El uso de una correcta nomenclatura y el conocimiento de su significado, resulta imprescindible para una acertada búsqueda de información en bases de datos de publicaciones científicas e, igualmente, para publicar en literatura especializada. Otro tanto ocurre para lograr una lectura correcta de este tipo de textos o de cualquier información científico-técnica. Esta afirmación es aplicable a todo tipo de compuestos químicos, incluidos los polímeros.

Las normas internacionales publicadas por la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) establecen que el principio general para nombrar los polímeros es utilizar el sufijo *poli-* seguido del nombre de la unidad constitucional repetitiva (UCR) que constituye el polímero, escrito éste entre paréntesis. A su vez, esta unidad debe ser nombrada siguiendo las normas convencionales de la IUPAC para moléculas sencillas.

Igualmente, la ACS (*American Chemical Society*) ha dedicado importantes esfuerzos para establecer unas normas de nomenclatura de los polímeros, que permitan utilizar unas denominaciones relacionadas con su composición química. En este caso, el prefijo *poli-* va seguido del nombre, entre paréntesis, de la unidad estructural repetitiva (UER). Es decir; además de la información relacionada con la composición química de la unidad, se aportan datos relacionados con la posición relativa de los átomos.

La ACS y la IUPAC trabajan en estrecha colaboración, de manera que las recomendaciones publicadas por la IUPAC referidas a “polímeros orgánicos de cadena sencilla regular” están basadas en las sugerencias básicas de la ACS, las cuales fueron publicadas en 1968. Sin embargo, la denominación asignada a ciertos polímeros puede presentar algunas diferencias, debidas a que, como ya se ha comentado, las normas establecidas por la IUPAC se fundamentan en la denominación de la UCR [poli – (UCR)], mientras que las de la ACS lo hace en la UER [poli – (UER)] (WILKS: 2003).

Estas normas se utilizan habitualmente para nombrar los polímeros de estructura compleja, ya que permiten identificarlos sin ambigüedad en las bases de datos de publicaciones científicas. Por el contrario, no se suelen emplear para los polímeros de estructura más sencilla y de uso común; esto se debe a que la mayoría de

estos polímeros fueron obtenidos antes de que se publicasen las primeras normas de la IUPAC, en 1952, y por tanto sus nombres "comunes" o "tradicionales" ya se habían popularizado.

En la práctica, los polímeros de uso común se suelen nombrar según alguna de las siguientes opciones:

-Sufijo *poli-* seguido del monómero del que se obtiene el polímero. Esta convención es diferente de la establecida por la IUPAC y la ACS, ya que el monómero no siempre coincide con la unidad estructural; además, se nombra sin paréntesis y en muchos casos según una nomenclatura "tradicional". Un ejemplo de ello sería el ampliamente utilizado nombre de *polietileno*, frente al *poli(metileno)* o el nombre comúnmente aceptado de *poliestireno* frente a *poli(1-feniletileno)*.

-En el caso de los copolímeros, se suelen nombrar de forma consecutiva los monómeros que los forman, a veces precedidos de las palabras "caucho" o "goma" si se trata de un elastómero, o bien de "resina" si es un plástico. Ejemplos: *acrilonitrilo-butadieno-estireno*; *caucho estireno-butadieno*; *resina fenol-formaldehído*.

-Es frecuente también el uso indebido de marcas comerciales como sinónimos del polímero, independientemente de la empresa que lo fabrique. Ejemplos: *Nylon* en referencia a la *poliamida*; *Teflon* para el *politetrafluoretileno* o el *Neopreno* para el *policloropreno*.

Por tanto, con el fin de homogeneizar la nomenclatura, se recomienda la propuesta por la IUPAC y la ACS; sin embargo, muchos de los nombres tradicionales están firmemente arraigados, por lo que resultaría imposible en algunos contextos no emplearlos. No obstante, se pretende ir reduciendo paulatinamente su utilización en las publicaciones científico-técnicas.

En la siguiente Tabla (Tabla II.1) se muestran algunos ejemplos de denominaciones de diferentes polímeros según los diferentes sistemas de nomenclatura existentes.

TABLA II.1. DIFERENTES POLÍMEROS NOMBRADOS SEGÚN LOS DISTINTOS SISTEMAS DE NOMENCLATURA

UER	Nombre* común	Nomenclatura ACS	Nomenclat. IUPAC
$\left[\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \right]_n$	polietileno (PE)	poli(metileno)	poli(metileno)
$\left[\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	polipropileno (PP)	poli(1-metiletileno)	poli(1-metiletileno)
$\left[\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \right]_n$	polióxido de etileno (PEO)	poli(oxi-1,2-etanodiilo)	poli(oxietileno)
$\left[\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—C(=O)—C}_6\text{H}_4\text{—C(=O)—} \right]_n$	polietileno tereftalato (PET)	poli(oxi-1,2-etanodiiloxycarbonilo-1,4-fenilenocarbonilo)	poli(oxietilenooxitereftaloilo)
$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{—N—C—(CH}_2\text{)}_5\text{—} \end{array} \right]_n$	poliamida (PA) Nylon – 6	poli[imino(1-oxo-1,6-hexanodiilo)]	poli[imino(1-oxohexane-1,6-diilo)]
$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{—CH—CH}_2\text{—} \end{array} \right]_n$	polivinil alcohol (PVAL)	poli(1-hidroxietileno)	poli(1-hidroxietileno)

* Los polímeros se suelen representar con un acrónimo que deriva de su denominación común en inglés

* * * * *

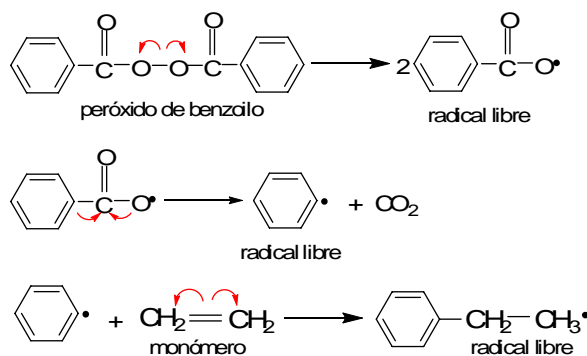
II.2. CLASIFICACIONES DE LOS MATERIALES PLÁSTICOS DE MOLDEO

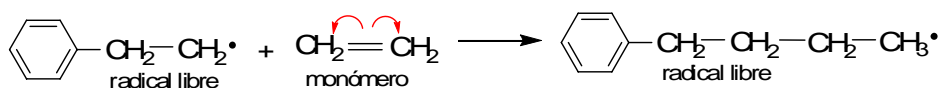
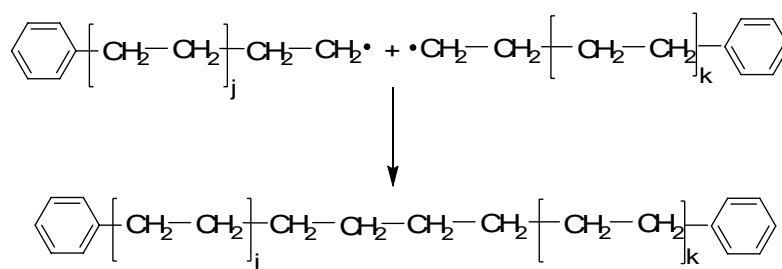
Existen diferentes criterios de clasificación de las sustancias plásticas de moldeo, tales como: origen del polímero, tipo de compuesto químico, comportamiento frente al calor, grado de cristalinidad, aplicaciones industriales, etc.

Conviene empezar por la clasificación relacionada con el origen del polímero. Según este criterio, se pueden establecer tres grandes grupos: polímeros de origen natural, semi-sintético y sintético. Dentro de este último grupo, y teniendo en cuenta el tipo de reacción de polimerización por el que se han obtenido, se pueden establecer dos grandes categorías: *polímeros de adición* y *polímeros de condensación*. Esta clasificación fue propuesta por Carothers en 1929 (NICHOLSON, 1991:5).

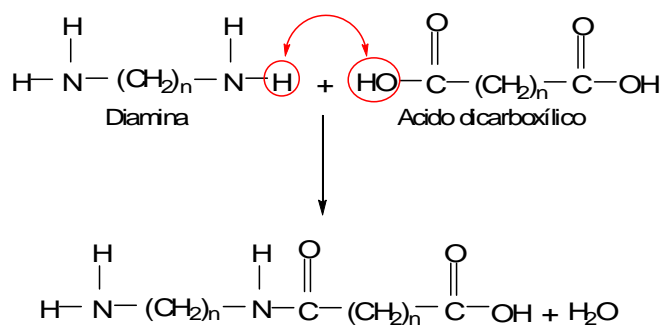
En la *polimerización por adición* siempre está implicada la ruptura o apertura de un enlace del monómero para, de esta forma, permitir la unión de sucesivos monómeros hasta la formación de la cadena polimérica. Por tanto, en este tipo de reacción los monómeros se unen y el producto es la suma o adición de todas las moléculas de monómero. Este proceso se produce cuando un "iniciador", tal como el *peróxido de benzoilo*, inicia la reacción y rompe homolíticamente la unión doble C=C existente en los monómeros (etapa de iniciación). Los radicales libres así formados se unen a otros monómeros y, de esta manera, se va produciendo el crecimiento de la cadena del polímero (etapa de crecimiento o propagación), hasta que la reacción termina (etapa de terminación). Por ejemplo, en el caso de la obtención del *polietileno*:

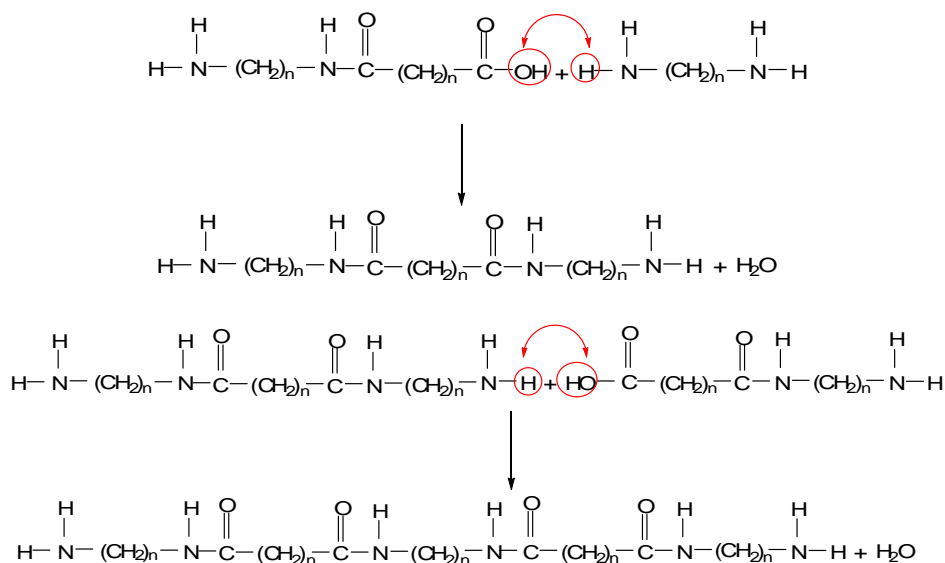
Etapa de iniciación



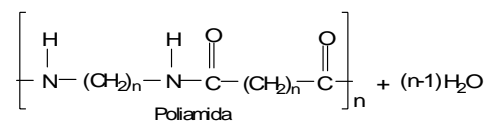
Etapas de crecimiento / propagación**Etapas de terminación**

La segunda categoría incluye los llamados *polímeros de condensación*; en ellos, la reacción tiene lugar entre monómeros que presentan grupos funcionales reactivos que pueden ser iguales o diferentes. Este tipo de reacción de polimerización va acompañada de la eliminación de una molécula de baja masa molecular, como por ejemplo el agua, en cada etapa del proceso. Tal es el caso de la reacción de *policondensación* entre moléculas de una *diamina* y un ácido *dicarboxílico*:





Finalmente, tras sucesivas etapas de reacción, el producto final será una *poliamida* que responderá a la siguiente estructura general:



Sin embargo, aunque la clasificación establecida por Carothers se sigue empleando, en la actualidad es más apropiado agrupar estas reacciones en función de su cinética y el modo en el que tiene lugar el crecimiento o formación del polímero. En este caso se habla de polímeros que se obtienen mediante un proceso de *polimerización por crecimiento en cadena* (polimerización en cadena) y *polimerización por crecimiento en etapas* (polimerización en etapas) (AREIZAGA ET AL., 2002: 30 – 50).

Atendiendo a la naturaleza química del monómero, a partir del cual se ha formado la unidad estructural que se repite sucesivamente a lo largo de la cadena del polímero, o bien, al grupo funcional característico que aparece en esta unidad estructural, se pueden establecer los siguientes grupos de polímeros: poliolefinas, polivinílicos, poliamidas, poliésteres, poliacrílicos, policarbonatos, poliuretanos, etc. A su vez, dentro de cada uno de ellos existen distintos polímeros. Como se muestra en la Tabla II.2, la unidad estructural derivada del monómero responde a una determinada composición química que, además de ser responsable de las propiedades físicas y

químicas del polímero, sirve de referencia para su caracterización analítica (SAN ANDRÉS ET AL.: 2009 ; CHÉRCOLES ET AL.:2009).

TABLA II.2. ALGUNOS POLÍMEROS SINTÉTICOS DE INTERÉS EN LA CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO
(SAN ANDRÉS ET AL.: 2009: 11)

POLÍMERO	UNIDAD ESTRUCTURAL	POLÍMERO	UNIDAD ESTRUCTURAL
Polioléfinas	$\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{R (H)} \end{array} \right]_n$	Poliésteres	Grupo éster $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ - \text{C} - \text{O} - \end{array} \right]_n$
Poli(etileno) (PE)	$\left[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \right]_n$	Poli(etilen tereftalato) (PET)	$\left[-\text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \right]_n$
Poli(propileno) (PP)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Polycarbonato aromático (PC-AR)	$\left[-\text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \right]_n$
Polivinílicas	$\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{X} \end{array} \right]_n$	Poliamidas (PA)	Grupo amida $\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \\ - \text{C} - \text{N} - \end{array} \right]_n$
Poli(cloruro de vinilo) (PVC)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Nylon 66	$\left[-\text{C}(=\text{O}) - (\text{CH}_2)_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} - \right]_n$
Poli(estireno) (PS)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	Nylon 6	$\left[-\text{C}(=\text{O}) - (\text{CH}_2)_5 - \text{NH} - \right]_n$
Poli(acetato de vinilo) (PVAC)	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Polimetacrilato	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array} \right]_n$
Poliacrilato	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array} \right]_n$	Poli(metracilato de metilo) (PMMA)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
Poli(acrilato de metilo) (PMA)	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Poli(metacrilato de etilo) (PEMA)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
Poli(acrilato de etilo) (PEA)	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \right]_n$	Poliuretanos	Grupo uretano $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ - \text{N} - \text{C} - \text{O} - \end{array} \right]_n$
		Poliuretano alifático (PUR-A)	$\left[-\text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - (\text{CH}_2)_m - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \right]_n$

Otro de los criterios habitualmente utilizado en la clasificación de los polímeros está directamente relacionado con sus propiedades físicas.¹¹ Una de las más importantes es comportamiento frente al calor, según el cual se establecen dos grandes grupos: *termoplásticos* y *termoestables*.

Como ya se ha indicado, los polímeros *termoplásticos* son aquéllos que funden bajo la acción del calor y endurecen cuando son sometidos a enfriamiento. Esta propiedad favorece su procesamiento industrial y, además, hace posible su posterior reciclaje, mediante la nueva aplicación de calor y presión. La mayoría de los termoplásticos son polímeros de alto peso molecular, que poseen cadenas de estructura lineal o ramificada (Fig. II.1, a y b), asociadas por medio de débiles fuerzas Van der Waals¹² (p. ej. las poliolefinas como el *polietileno*), junto con fuertes interacciones dipolo-dipolo (p. ej. los poliésteres como el *polietilentereftalato*) y enlaces por puentes de hidrógeno (p. ej. las poliamidas como el *Nylon 6*) (Fig. II.2).

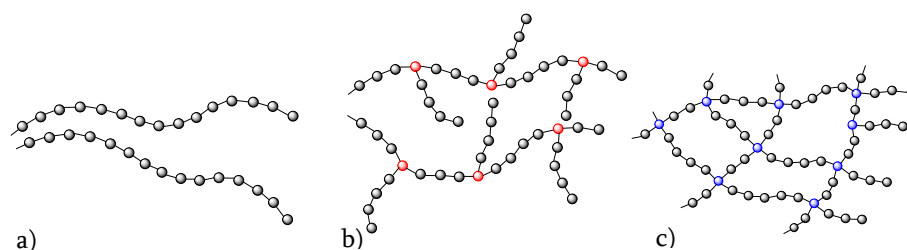


FIG. II.1.- ESTRUCTURAS DE LAS CADENAS DE POLÍMEROS: A) LINEAL; B) RAMIFICADA; C) ENTRECruzADA

Por el contrario, los *termoestables* después de su calentamiento y moldeo, adquieren una forma permanente que no puede ser modificada (así ocurre por ejemplo con el polímero del *fenol formaldehído*, llamado también *Baquelita*). Esta diferencia de comportamiento es debida a que, en este caso, el polímero tiene estructura entrecruzada; esto es, la unión entre cadenas es de tipo químico (enlace covalente) (Fig. II.1c). (NICHOLSON, 1991: 5). Lógicamente, el uso de este tipo de plásticos está asociado a la fabricación de objetos o piezas que deben soportar temperaturas elevadas

¹¹ A su vez, estas propiedades tienen relación con las técnicas de procesamiento que, a nivel industrial, se aplican para la elaboración de objetos realizados con materiales plásticos.

¹² Estas interacciones son más intensas cuando intervienen anillos aromáticos, tal es el caso del *poliestireno*.

(~250°C) sin sufrir degradación alguna. Sin embargo, su uso es mucho más limitado, por lo que no supone más de un 15% de la producción total de materiales plásticos.

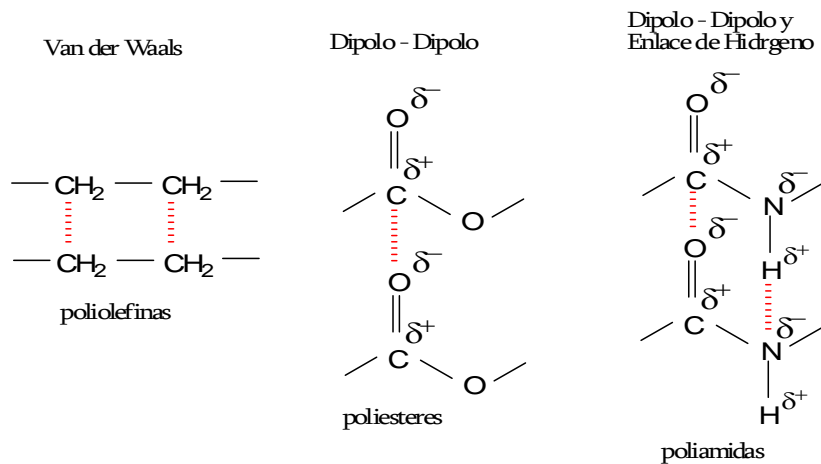


FIG. II.2.- FUERZAS DE ENLACE INTERMOLECULARES ENTRE CADENAS DE POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS

En cuanto a su grado de cristalinidad, los materiales plásticos pueden ser *amorfos*, *semi-cristalinos* o *cristalinos* (Fig. II.3). En relación a los polímeros termoplásticos, únicamente los polímeros de cadena lineal tienen estructura cristalina; en los restantes casos, esta característica depende de su configuración espacial, es decir, de la disposición de las ramificaciones o cadenas laterales.

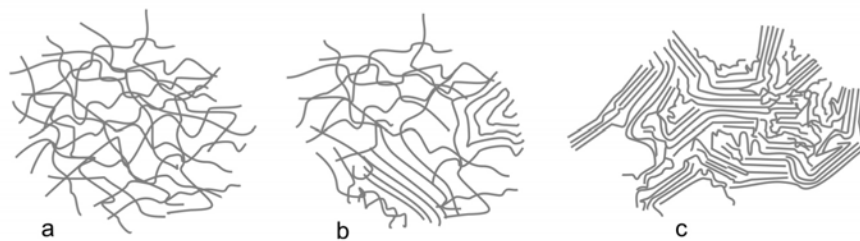


FIG. II.3. A) ESTRUCTURA AMORFA; B) SEMICRISTALINA; C) CRISTALINA

Para que el polímero presente cierto grado de cristalinidad es necesario que esta disposición sea regular. Existen dos tipos principales de regularidad estructural: *recurrente* y *estructural* (RUBIO; MORAGUES, 1990: 18–20). La regularidad recurrente

se refiere a la disposición relativa de los sustituyentes respecto a la cadena principal. Esta disposición puede ser atáctica, isotáctica o sindiotáctica (Fig. II.4). La primera da lugar a polímeros amorfos mientras que las otras dos son configuraciones regulares y, por tanto, favorecen la cristalización.

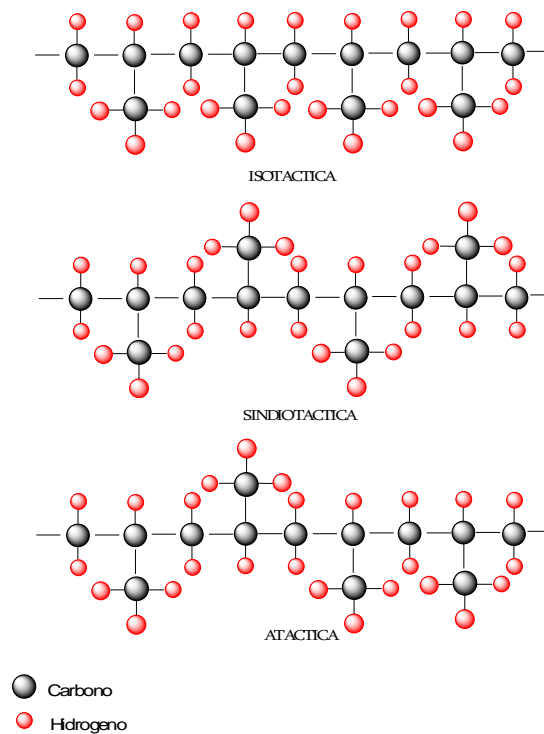


FIG. II.4. POSIBLES CONFIGURACIONES DEL POLIPROPILENO

Los polímeros insaturados que presentan uniones $C = C$, pueden presentar diferencias de estereorregularidad debido a la configuración *cis* – *trans* de los dobles enlaces. Un ejemplo muy característico de esta situación lo constituye el *poliisopreno*, polímero de origen natural que puede presentar la configuración *cis* (*cis*-1,4 poliisopreno) o *trans* (*trans*-1,4 poliisopreno) (Fig. II.5). El primero es el caucho natural y, en este caso, la disposición del grupo metilo ($-CH_3$) con respecto al doble enlace $C = C$ no permite una buena aproximación de las cadenas. En consecuencia, este material es amorfo, fácilmente deformable y elástico. Por estas razones, para tener utilidad práctica necesariamente tiene que ser sometido a un proceso de vulcanización. Comparativamente, la estereorregularidad *trans* que corresponde a la gutapercha (*trans*-1,4 *poliisopreno*), sí permite una buena aproximación entre las

cadenas de polímero, lo que da lugar a una material semicristalino y rígido, para cuyo uso no es necesario llevar a cabo una vulcanización previa.

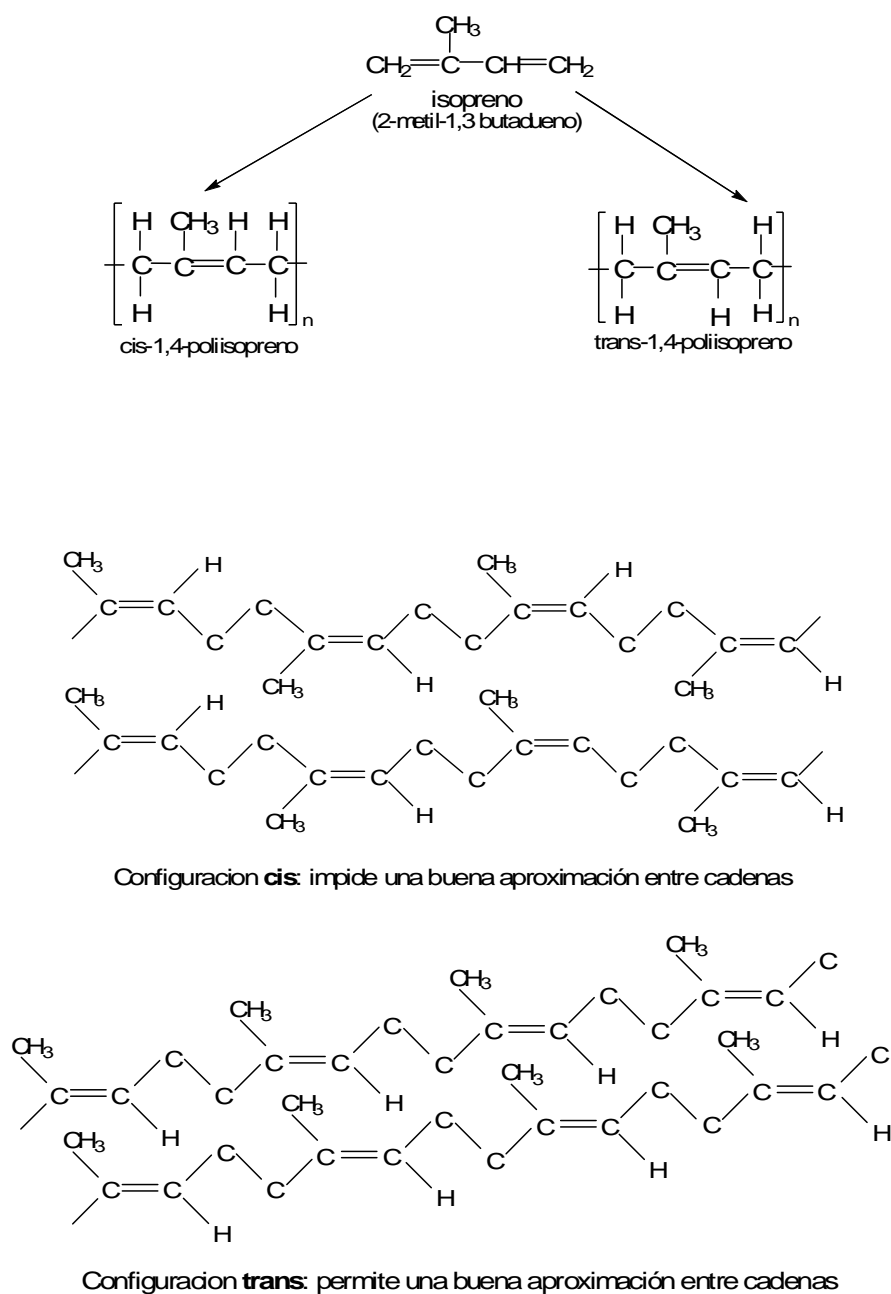


FIG. II.5. CONFIGURACIONES CIS Y TRANS DEL POLIISOPRENO

De lo recogido en los párrafos anteriores se deduce que el grado de cristalinidad va a tener gran relación con las propiedades de los polímeros, al igual que el tipo de enlaces intermoleculares que se establecen entre las cadenas. Así, en el caso de las *poliolefinas*, cuyas cadenas siempre estarán unidas mediante débiles fuerzas de Van der Waals, la posibilidad de que se puedan formar estructuras semicristalinas resulta fundamental para que este tipo de polímeros tengan utilidad. Sin embargo, cuando se trata de polímeros en los que los enlaces intermoleculares son mas intensos (dipolo-dipolo o puentes de hidrogeno) éstos pueden ser útiles en estado amorfo; tal es el caso del *poli(cloruro de vinilo)* o el *poli(metilmetakrilato)*.

El grado de cristalinidad optimiza las fuerzas intermoleculares, proporcionando mayor grado de cohesión en el conjunto del polímero. Por tanto, en relación a sus propiedades mecánicas, aumentará su rigidez y dureza y será menos dúctil. Asimismo, será más resistente a los disolventes y a la acción del calor. Igualmente, las propiedades ópticas se ven afectadas por esta característica, debido a la refracción de la luz en la interfase existente entre las regiones cristalinas y amorfas. Este fenómeno de refracción provoca una perdida de transparencia en el polímero. Por esta razón, los polímeros cristalinos son translúcidos, e incluso pueden llegar a ser totalmente opacos, tal es el caso del *polietileno de alta densidad*, mientras que los polímeros completamente amorfos, como por ejemplo el *poli(metilmetakrilato)*, pueden ser transparentes (KALPAKJIAN; SCHMID, 2002: 184) En el caso de los polímeros semi-cristalinos, conviene señalar que, en cierta medida, el grado de cristalinidad puede modificarse dependiendo de la velocidad de enfriamiento. Así puede disminuirse mediante enfriamiento rápido o incrementarse mediante un enfriamiento más lento. Por el contrario, un polímero amorfo no llegará nunca a presentar un grado cristalinidad alto, ni aunque su velocidad de enfriamiento sea extremadamente lenta.

Finalmente, los polímeros pueden clasificarse atendiendo a sus aplicaciones industriales que, a su vez, están directamente relacionadas con sus propiedades físico-químicas. Así, dependiendo de éstas, los polímeros se podrán manufacturar como adhesivos, recubrimientos, fibras, elastómeros o materiales plásticos. En el caso de las fibras, necesariamente son polímeros que presentan un módulo de elasticidad elevado y una baja capacidad de deformación, así como una elevada temperatura de reblandecimiento; estas propiedades son decisivas para obtener tejidos con dimensiones estables (BILLMEYER, 1979: 515).

Para la fabricación de recubrimientos se requieren sustancias líquidas (pueden ser disoluciones de polímeros) con unas buenas propiedades adherentes; este tipo de polímeros variarán las características de la superficie sobre la que son aplicados (por ej. resistencia a la abrasión y a la corrosión, o modificación del color¹³). En el caso de las formulaciones de polímeros para su uso como adhesivos, necesariamente serán sustancias con una elevada adhesividad, lo que va a permitir que las superficies se unan por contacto superficial. Otro tipo, los elastómeros, serán materiales con módulo de elasticidad bajo y elevada capacidad de deformación; este tipo de materiales se caracteriza porque esta deformación no es permanente y recuperan su forma inicial tras eliminar la tensión aplicada.

* * * * *

¹³ Este efecto se consigue mediante la adición de los correspondientes pigmentos.

II.3. POLÍMEROS, ADITIVOS Y CARGAS

En términos generales, en el proceso de fabricación de piezas moldeadas con materiales plásticos se parte del polímero bien sea en estado sólido (en forma de polvo o perlas) o bien en estado líquido (en forma de líquido viscoso); en este segundo caso, puede tratarse de un prepolímero¹⁴ o del polímero disuelto. Además es habitual añadir otros muchos componentes con el fin de modificar o mejorar las características del producto final, o incluso facilitar el procesado del polímero. De entre estos aditivos, los más frecuentes son las cargas, plastificantes, estabilizantes, espumantes, y retardadores de llama.

Como se verá en los siguientes capítulos, estos aditivos pueden llegar a afectar en gran medida el comportamiento químico y físico de la mezcla polimérica, e incluso, algunos resultan imprescindibles. Un ejemplo que marcó un hito en la historia de los plásticos de moldeo tuvo lugar en el s. XIX y fue protagonizado por el alcanfor. Su empleo como plastificante en la industria del nitrato de celulosa permitió el correcto procesado del polímero, proporcionando un producto final de interesantes propiedades.

Por tanto, el uso selectivo de ciertos aditivos permite obtener materiales de muy diferentes propiedades, incluso partiendo de un mismo tipo de polímero. Así ocurre, por ejemplo, con el policloruro de vinilo (PVC), cuyo procesado y moldeo por temperatura y presión no es posible sin el empleo de aditivos, ya que estas condiciones provocan su degradación térmica. En este caso, pronto resultó evidente la necesidad de adicionar determinadas sustancias que facilitaran su procesado a temperaturas más bajas, de manera que el producto final fuera estable. Este efecto se logra mediante la incorporación de aditivos que permiten la obtención de materiales muy diversos: plásticos blandos (muy empleados en la fabricación de juguetes), aislamientos de cable, tuberías de conducción, etc. Dentro de estos aditivos hay que destacar los plastificantes, cuya naturaleza y concentración determinarán el tipo de plástico de PVC resultante (GARCÍA FDEZ-VILLA; SAN ANDRÉS; DE LA ROJA, 2008).

¹⁴ Compuesto parcialmente polimerizado.

Según lo anterior, desde los inicios de la industria de los plásticos resultó evidente la necesidad de aditivar el polímero de partida, para que éste pudiera ser procesado de forma eficaz. Al mismo tiempo, pronto se comprobó que la adición de ciertas sustancias permitía modificar sus propiedades, mejorando algunos comportamientos, especialmente de tipo mecánico, o bien reduciendo o eliminando el desarrollo de algunos procesos químicos que afectaban a la durabilidad del material.

Es tal la importancia de los aditivos en la industria de los plásticos actuales, que puede decirse que constituyen el componente más caro de la formulación de estos materiales¹⁵. Esta es la razón de que en la formulación inicial de la mezcla se incorporen sólo en la cantidad necesaria para asegurar la “vida útil” del objeto o pieza fabricada, todo ello atendiendo a la función para la que fueron diseñados. Sin embargo, este planteamiento supone un problema cuando el plástico se convierte en un bien cultural, ya que necesariamente su vida como objeto de museo deberá ser muy superior a la vida útil para la que fue formulado (SHASHOUA, 2008: 57). Este problema viene agravado por esta “fecha de caducidad” de los materiales plásticos, que muchas veces es muy corta: como ejemplo, basta mencionar el caso del PVC, que tiene una vida útil de 1 año para los materiales de embalaje, 2 años para productos de uso médico, 11 años para artículos de uso doméstico (electrodomésticos, vajillas, etc.) y 17 años en el caso de tejidos (COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, 2000: 4)

En la Tabla II.3 se recogen los principales aditivos empleados en la industria actual de los plásticos (MURPHY, 2001: 3; AREIZAGA et al., 2002: 351-352; LOKENSGARD, 2009: 105-126). Para su correcta interpretación conviene puntualizar que, en algunos casos, determinados aditivos pueden desempeñar diferentes funciones; así, por ejemplo, un lubricante puede actuar también como plastificante, mientras que algunas cargas son al mismo tiempo agentes colorantes (por ej. *negro de humo* o *carbonato cálcico*).

De la información recogida en esta tabla se deduce que son muchas las propiedades de los polímeros que pueden verse afectadas por la adición de estas sustancias. Dentro de las propiedades mecánicas hay que destacar: dureza/blandura, elasticidad/rigidez y resistencia al impacto. Los modificadores al impacto se adicionan con el fin de absorber la energía generada en un posible golpe y disiparla sin producir

¹⁵ Como excepción a esta afirmación, habría que mencionar el empleo de algunas cargas de bajo coste.

daños, incrementando de esta manera la resistencia al impacto. Se emplean fundamentalmente en la formulación de plásticos sintéticos como *policloruro de vinilo*, *polietileno*, *polipropileno*, *poliamidas* y *poliésteres*. Los modificadores al impacto más importantes son los copolímeros *butadieno-acrilonitrilo*, y más recientemente los copolímeros de *acrilonitrilo-butadieno-estireno* (ABS)¹⁶, y de *etilen-vinil acetato* (EVA) (BRYDSON, 1989: 319-322). Hay que indicar que la adición de estas sustancias dará como resultado una mezcla de polímeros.

TABLA II.3. PRINCIPALES TIPOS DE ADITIVOS PARA PLÁSTICOS Y SUS FUNCIONES

TIPOS	EJEMPLOS	FUNCIONES
Cargas y minerales de refuerzo	Carbonato de calcio, talco, mica	Aumentan el volumen del producto; muy utilizados para aumentar la rigidez y dureza superficial
Fibras de refuerzo	Fibras de aramida, carbono, vidrio, fibras naturales	Mejoran la resistencia mecánica; se emplean en forma de fibras cortas, largas o esferas
Colorantes	Pigmentos (orgánicos e inorgánicos), colorantes	Ilimitados, añadidos en polvo o líquido (más fácil de mezclar). Se deben evitar los pigmentos de metales pesados
Pigmentos blancos y negros	Negro carbón, dióxido de titanio	Además de aportar color, mejoran la resistencia al UV y la conductividad eléctrica (negro carbón)
Estabilizadores térmicos	Antioxidantes (fenólicos, aminas, órganofosfitos y tioésteres) y estabilizantes (compuestos organosulfurados)	Actúan retrasando/previendo la oxidación del polímero al ser sometido al calor (durante su procesado o uso)
Estabilizadores UV	Absorbentes UV (HALS – aminas impedidas estabilizadas a la luz)	Retrasar/prevenir la oxidación de los productos finales en condiciones de exposición prolongada al sol
Retardadores de llama	Reactivos, aditivos y otros sistemas (Trihidrato de aluminio, compuestos de cloro, bromo, antimonio, boro y fósforo)	Previene la ignición del polímero, provocando su extinción; algunos tipos evitan la formación de humo o vapores
Agentes antiestáticos	Aditivos antiestáticos (conductivos) (aminas, compuestos de amonio cuaternario, fosfatos orgánicos y ésteres de polietilenglicol)	Incrementan la conductividad eléctrica, para prevenir la formación o acumulación de cargas eléctricas (p. ej. en fibras) o la adhesión electrostática de polvo (por ej. en películas)
Agentes de curado para resinas termoesestables	Aceleradores, agentes de curado y catalizadores	Inician y controlan el curado de las resinas termoesestables
Agentes de acoplamiento	Silanos y titanatos	Favorecen la unión entre los

¹⁶ Como curiosidad, señalar que el ABS genera opacidad y coloración blanca cuando es sometido a una tensión puntual y elevada en las formulaciones de PVC; esta propiedad se aprovecha en los usos de ciertos productos como la cinta Dymo®.

		polímeros y los materiales de relleno inorgánicos
Plastificantes	Principalmente ftalatos, aunque son muchos los sistemas empleados	Favorecen el procesado y mejoran la flexibilidad: empleados principalmente en el PVC, empleo limitado en otros plásticos
Agentes nucleantes	Minerales inertes (calcita, arcilla, talco, dióxido de titanio, estearato potásico)	Favorecen la cristalinidad del polímero
Coadyuvantes (o adyuvantes)	Emulsificadores y humectantes	Mejoran el proceso de mezcla y controlan la viscosidad
Agentes de soplado	Gases inertes o compuestos químicos formadores de gases (bicarbonato amónico, azodicarbonamida) inyectados o mezclados con el compuesto para actuar durante el procesado	Producción de espumas y plásticos expandidos
Agentes desmoldeantes	Lubricantes (estearatos metálicos, amidas y ésteres de ácidos grasos, ácidos grasos, ceras hidrocarbonadas y polietilenos de bajo peso molecular)	Mejoran el procesado, evitando que la pieza de plástico se pegue al molde
Modificadores al impacto	Acrilonitrilo – butadieno – estireno Acetato (etilen – vinilo)	Incrementa resistencia al impacto
Aditivos de reciclado	Modificadores de impacto, estabilizantes	Empleados para mejorar/proteger las propiedades de los restos de plásticos durante el reciclado mecánico
Otros tipos	Propiedades de barrera, encogimiento, acústicos, tensoactivos, antimicrobianos	Aportan propiedades específicas

Otros aditivos relacionados con las propiedades mecánicas son los plastificantes, que disminuyen la rigidez, los materiales de relleno (fibra de vidrio, fibra de carbono) y ciertas cargas (serrín), que aumentan la dureza. Dentro de estos aditivos hay que destacar los plastificantes, cuya presencia, en ciertos casos, es absolutamente imprescindible para facilitar el procesado del polímero. Sin embargo, desde el punto de vista del comportamiento del material a largo plazo, presentan el inconveniente de que pueden ser fácilmente exudados, con la consiguiente pérdida de elasticidad y contaminación de los objetos con los que se encuentran en contacto (SASHOUA, 2001; GARCÍA FEZ-VILLA; SAN ANDRÉS, 2006; GARCÍA; SAN ANDRÉS; DE LA ROJA, 2008).

Los agentes de soplado, también conocidos como espumantes, se empiezan a utilizar en los años 30; proporcionan productos con propiedades físicas muy interesantes, entre las que se destacan su baja densidad, buen carácter aislante térmico y buena capacidad de absorción de energía mecánica. Se trata de sustancias que mediante un proceso de tipo físico o químico dan lugar a la formación de un gas que

provoca el efecto del espumado. El material resultante es un plástico espumado, expandido o celular. Esta última denominación deriva de la formación de múltiples cavidades o células, que pueden estar aisladas (célula cerrada) o interconectadas (célula abierta) (Fig. II.6). Algunos materiales espumados de interés son de poliuretano (PU), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) y policloruro de vinilo (PVC). En el caso del PU el proceso de espumado está asociado a las condiciones en que se desarrolla la reacción de polimerización responsable de la formación del polímero, mientras que en los otros este efecto se logra posteriormente.

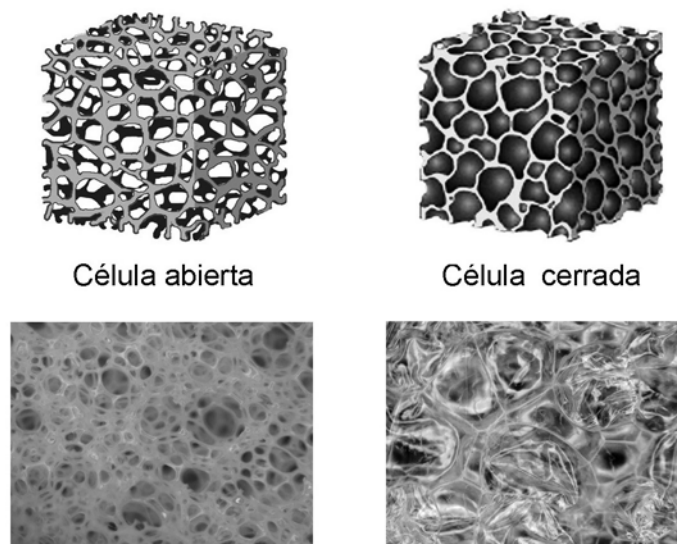


FIG. II.6.- MATERIALES ESPUMADOS: A) CÉLULA ABIERTA; B) CÉLULA CERRADA (SAN
ANDRÉS ET AL. 2009: 14)

Los agentes de espumado se clasifican en tres grandes grupos (LOKENS GARD, 2009: 273-276): a) químicos: sustancias que por la acción de la temperatura, se descomponen generando gases (CO_2 o N_2) responsables del espumado; b) físicos: disolventes orgánicos muy volátiles (pentano, hexano), que se introducen en las partículas del polímero mediante la aplicación de presiones elevadas. Cuando esta presión disminuye el disolvente se evapora y el polímero se expande; c) mecánicos: mediante agitación o burbujeo se logra la incorporación de un gas (aire, N_2) en el polímero fundido. Durante el enfriamiento de la pieza y antes de su extracción del

molde, el gas se escapa de la matriz con la consiguiente expansión del polímero y formación de celdas.

Los agentes de espumado químico pueden ser orgánicos o inorgánicos. Los compuestos orgánicos suelen ser compuestos nitrogenados, tal como la azodicarbonamida ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$) que cuando se descompone ($190-230^\circ\text{C}$) genera N_2 , CO y CO_2 (BRYDSON, 1999: 151). Es muy utilizada en la producción de espumas de PVC y PE. Un ejemplo de compuesto inorgánico es el bicarbonato amónico [$\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$] que por encima de 35°C se descompone dando CO_2 . Estos agentes espumantes se emplean en la obtención de espumas de PVC y poliolefinas (BRYDSON, 1989: 144-146).

Los agentes de espumado químico pueden ser endotérmicos o exotérmicos; en general, los primeros generan principalmente CO_2 , y los segundo N_2 además de otros gases. El N_2 es un agente espumante más eficaz debido a su inferior velocidad de desplazamiento a través de la matriz polimérica (HARPER, 2000: 4.19-4.20). Cuando se emplea un agente de espumado exotérmico, tal como la azodicarbonamida es necesario controlar el enfriamiento del polímero, ya que la exposición a temperaturas elevadas durante largos periodos puede provocar su degradación térmica.

El uso de disolventes orgánicos (*pentano*, *hexano*) como agentes de espumado físico está asociado, por ejemplo, a la obtención del poliestireno expandido (EPS). En este caso, el proceso de espumado se produce en varias etapas (SAN ANDRÉS et al., 2009). En una primera, conocida como pre-expansión, las partículas de polímero con el disolvente incorporado se calientan ($90-120^\circ\text{C}$) y, debido a su carácter termoplástico, se reblandecen y expanden. Este proceso se lleva a cabo en presencia de vapor de agua y su grado de desarrollo se controla mediante presión y temperatura. Durante el mismo se mantiene una agitación continuada para evitar la aglomeración de las perlas. Finalmente, el proceso de moldeo se lleva a cabo a partir de estas perlas pre-expandidas, mediante su calentamiento ($100-120^\circ\text{C}$) en presencia de vapor de agua. En estas condiciones se reblandecen y nuevamente se expanden, pero en este caso lo hacen en el interior de un molde, de manera que las partículas al aumentar de volumen y estar sometidas a presión se unen y, en su conjunto, adquieren la forma del molde. Este tipo de procedimiento es aplicado a otros polímeros (PP, PVC y PE).

Las espumas de PU se forman por la acción del CO_2 que se genera en el propio proceso de polimerización, al reaccionar un polialcohol y un poliisocianato en

presencia de humedad (Fig. II.7). Para producir este agente espumante, el poliisocianato se añade en exceso, de manera que parte de este componente reacciona con el agua y forma un ácido carbámico que, al ser inestable, se descompone formando una amina y CO_2 . La estructura del polímero así formado es entrecruzada y su grado de entrecruzamiento va a determinar que el producto final sea una espuma flexible o rígida (SEYMOUR y CARRAHER, 1998: 265).

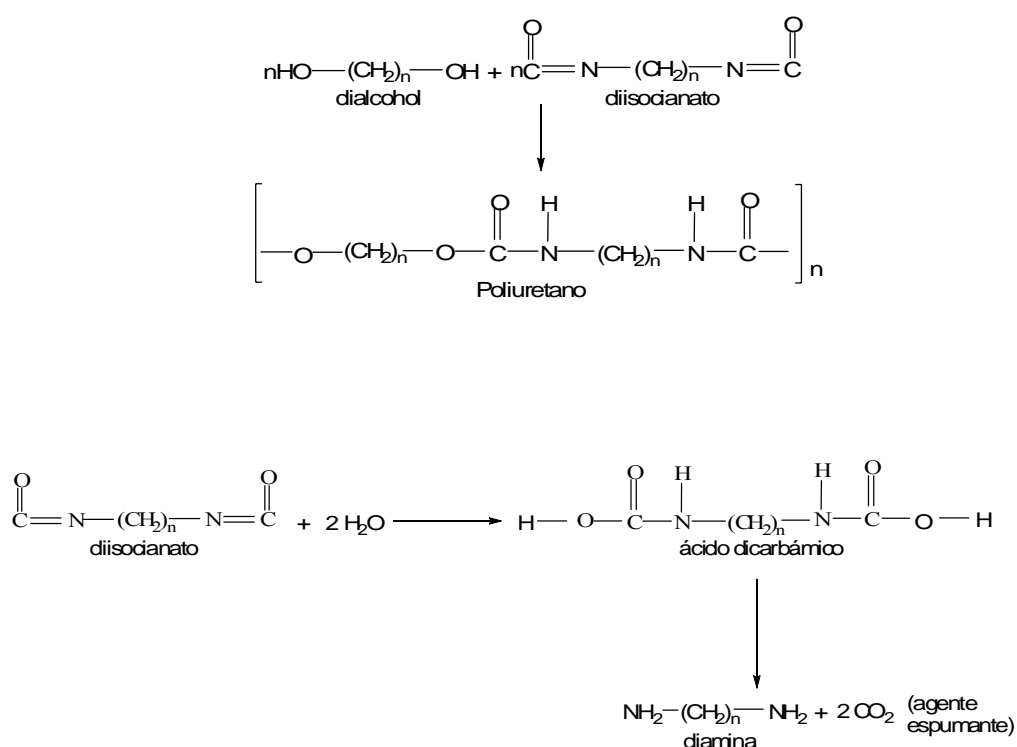
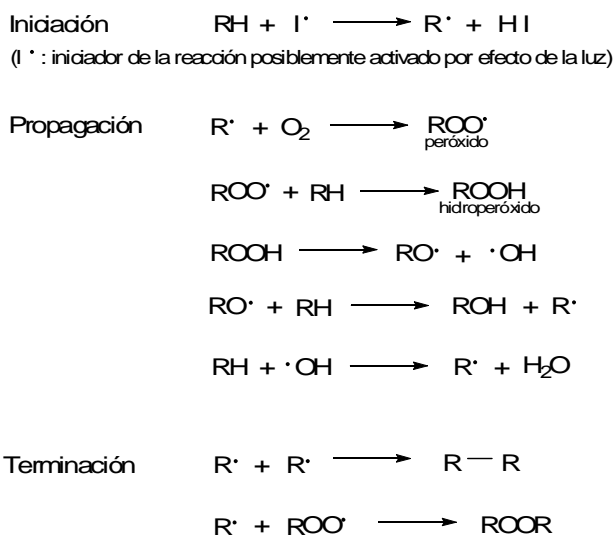


FIG. II.7.- FORMACIÓN DE POLIURETANO. REACCIÓN DE ESPUMADO.

Los antioxidantes son los aditivos formulados para retardar la oxidación del polímero. Como es bien sabido, este proceso se inicia por acción del calor (termo-oxidación) o la radiación lumínica (foto-oxidación), que provocan la ruptura hemolítica de enlaces en el polímero y la formación de radicales libres. Estos factores también pueden activar la actuación de impurezas metálicas presentes en la matriz del polímero y que pueden proceder de la polimerización, procesado o incluso su propio uso. A partir de estos radicales se propagan los procesos de oxidación que provocan el

entrecruzamiento o bien la fragmentación de la cadena polimérica. En el siguiente esquema se muestran las etapas por las que transcurren este tipo de procesos:



Por tanto, la función de los antioxidantes será evitar la etapa de propagación de la oxidación, reaccionando con los radicales libres (R^{\bullet} , ROO^{\bullet}) generados. Este efecto se consigue de dos modos: así, los llamados antioxidantes primarios¹⁷ actúan donando su hidrógeno reactivo al radical *peroxi*, mientras que los antioxidantes secundarios¹⁸ descomponen los radicales libres en productos más estables (se suelen emplear en combinación con los primeros). Las sustancias más empleadas como antioxidantes son de naturaleza fenólica, como el *hidroxitolueno butilado*¹⁹ (BHT), empleado fundamentalmente en las formulaciones del *polietileno* y el *poliestireno*.

Los estabilizadores son aditivos que ralentizan los procesos de degradación de los polímeros. Pueden ser térmicos o lumínicos. Los primeros disminuyen la degradación causada por las altas temperaturas requeridas para su procesado. Además de los indicados en la Tabla 3, se pueden utilizar octoatos dobles de bario – cinc, bario – cadmio y octoatos de plomo; así como aceite de soja epoxidado o aceite de linaza

¹⁷ Habitualmente se emplean sustancias como los *fenoles estéricamente impedidos*, *sales metálicas* y *aminas* (las arilaminas se emplean fundamentalmente en el recubrimiento de cable y en la formulación de poliuretanos). A este respecto, ver BRYDSON, 1989, p.131.

¹⁸ Habitualmente se emplean para este fin *organofosfitos* (fundamentalmente *tris-nonil fenil fosfito* o TNPP) y *tioésteres*. Ver SHASHOUA, 2008, p. 71.

¹⁹ Nombrado por la IUPAC como *2,6-di-t-butil-4-metilfenol*.

(SHASHOUA, 2008: 58). Los estabilizadores lumínicos protegen frente a la radiación ultravioleta que, como ya se ha indicado favorecen las reacciones de foto – oxidación que afectan directamente a la estabilidad del polímero. Estas sustancias actúan como absorbentes de la radiación UV; se utilizan aminas impedidas estéricamente (HALS), *benzofenonas*, *benzotriazoles* y negro carbón.

Otra clase de aditivos, los retardadores de llama, se incorporan con el fin de disminuir la inflamabilidad del polímero. Pueden combinarse con los llamados “supresores de humo”, que hacen que en su combustión se genere menos humo y que el generado sea menos tóxico. Este tipo de aditivos resultan de gran importancia en la fabricación de interruptores, automóviles, mobiliario y materiales de construcción. Un ejemplo de estos retardadores de la llama es el *trihidrato de aluminio*.

Además de las sustancias mencionadas, existen muchas otras que tradicionalmente se han empleado como aditivos en el procesado de diferentes tipos de plásticos, con el fin de lograr usos o acabados concretos. Es decir, cada uso implica unas necesidades distintas y, por tanto, requiere una formulación específica. Así, por ejemplo, la fabricación del *nitrato de celulosa* en versión translúcida exigía la adición de sustancias como los *antácidos*²⁰ solubles en alcohol y de estabilizantes como las *fenil ureas* o los *lactatos de sodio, potasio, estroncio y magnesio* (WORDEN, 1911: 597–99).

Finalmente, hay que señalar que entre todos los aditivos anteriormente indicados, dos son especialmente destacados; se trata de las cargas y los plastificantes. Históricamente, el desarrollo tecnológico de ambos tipos de sustancias, ha estado directamente relacionado con el éxito comercial del polímero al que eran adicionados. Además, su presencia va a determinar, en gran medida, el comportamiento de la mezcla polimérica frente al envejecimiento. Por estas razones, en los siguientes apartados se estudian de forma más detallada.

* * * * *

²⁰ Los antácidos o antiácidos son sustancias que contrarrestan la acidez.

II.3.A. CARGAS

Las cargas son materiales sólidos de bajo coste que se añaden al polímero con el fin de reducir su precio o bien mejorar ciertas cualidades relacionadas con su procesamiento (facilitándolo). Además pueden mejorar sus propiedades finales: resistencia a la tensión, a la abrasión, dureza o estabilidad dimensional y térmica. Asimismo, aportan opacidad y color, características muy importante en la fabricación de piezas moldeadas. Pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Dentro del primer grupo se encuentran el polvo de serrín, el polvo de celulosa, el corcho o algunas fibras proteicas (SHASHOUA, 2008: 63). Las cargas inorgánicas más frecuentes son el carbonato de calcio, el talco o el sulfato de bario. En formulaciones poliméricas más recientes se emplean en forma de fibras de refuerzo, como es el caso de las fibras de carbono o de vidrio.

Las cargas han sido utilizadas desde los inicios de la industria de los plásticos. Un ejemplo de la variedad de sustancias que, con esta finalidad, han sido empleadas en la formulación de plásticos históricos naturales, se encuentra en la fabricación de los plásticos de goma laca y del papel maché. Para lograr un moldeo eficaz de las pastas de goma laca se han empleado cargas de mica, vidrio, caucho, cerámica o pizarra, mientras que en el caso del papel maché era frecuente que a la pasta aglutinada a partir de papel crudo, fibra de madera o trapos viejos, se le adicionaran cargas como la harina de arroz, centeno, puré de patata (práctica muy habitual en Gran Bretaña), arcilla, arena o tiza molida. Otro de los plásticos históricos más apreciados, el *bois durci*, se fabricaba empleando como carga el serrín²¹ de maderas nobles, como por ejemplo el ébano (Fig. II.8).

FIG. II.8. MEDALLA
DECORATIVA FABRICADA
EN BOIS DURCI Y
MACROFOTOGRAFÍA DE LA
SUPERFICIE EN LA QUE SE
APRECIA EL SERRÍN
EMPLEADO COMO CARGA.
CORTESÍA HAROLD
MERNICK



²¹ El serrín es uno de los materiales más comúnmente empleados como carga de los plásticos históricos. Su uso se ha mantenido hasta la actualidad; uno de sus ejemplos más destacados está en la fabricación de plásticos de fenol formaldehído.

En cuanto a los plásticos semi-sintéticos, también son variadas las cargas empleadas. Por ejemplo, en la industria del caucho vulcanizado se ha utilizado *cal, creta, yeso*²², *litargirio* o *sulfato de bario* (CHEVALIER, 1862: 160), mientras que en el caso de la gutapercha se podían conseguir pastas densas de color claro mediante la adición de *polvo de hueso* o *de marfil y arcilla*²³. Para la obtención del nitrato de celulosa en su versión opaca, se han empleado *óxido de zinc, carbonato cálcico*²⁴ y *carbonato de zinc*; todos ellos aportaban una coloración blanca y también actuaban como estabilizantes. (WORDEN, 1911: 595). Otras cargas empleadas en la industria de los plásticos nitrocelulósicos son el *arruruz*²⁵ o almidón y las fibras de algodón blanqueadas²⁶, así como harina blanca de trigo u arroz, fécula de patata o tapioca (HISCOX; HOPKINS, 1997: 445). También se podían obtener masas de nitrato de celulosa con diferentes coloraciones añadiendo pigmentos o ciertas sustancias químicas que al reaccionar en el interior de la matriz del polímero proporcionaban sustancias coloreadas (HISCOX; HOPKINS, 1997: 442)²⁷.

²² Por ejemplo, en la formulación del material conocido como “ebonita americana” se sigue la siguiente dosificación de componentes: caucho (12 partes), azufre (8 partes), yeso (1 parte). Ver HISCOX y HOPKINS, 1997, p. 438.

²³ Se mencionan las siguientes proporciones: polvo de hueso o de marfil (2 partes) y arcilla (1 parte) por cada 6 partes de gutapercha. *Ibíd.* p. 440.

²⁴ Habitualmente, para obtener masas opacas de nitrato de celulosa similares al marfil, se empleaban el carbonato cálcico o el óxido de zinc. *Ibíd.* p. 443.

²⁵ Almidón que se extrae de las raíces de unos vegetales del género *Maranta*; da un alimento nutritivo y de fácil digestión. Al respecto, ver CHAMBERS, 1979.

²⁶ Según mencionan Hiscox y Hopkins, en la preparación de pastas de nitrato de celulosa, se partía de 100 partes de piroxilina, 300-500 partes de disolvente (obtenido por mezcla de 100 partes de alcohol alcanforado y 50 partes de nafta), de 100 a 150 partes de arruruz o almidón y 50-200 partes de óxido de zinc. Si era necesario obtener una mezcla menos pesada, se empleaba más almidón que “es más viscoso que el óxido de zinc”. También puede mezclarse la piroxilina plástica con fibra de algodón trabajada y blanqueada. La relación de la mezcla es de 100 partes de algodón por cada 300 partes de pasta de piroxilina. *Ibíd.* p. 442.

²⁷ Así, para obtener coloración amarilla, el nitrato de celulosa se sumergía primero en una solución de nitrato de plomo y después en una solución concentrada de cromato potásico. Si la coloración buscada era azul, se sumergía en una solución de añil neutralizado con un poco de sosa. En caso de requerir coloración castaña, se sumergía en solución de permanganato potásico muy alcalinizada con la adición de sosa. Para coloraciones negras, se trataba con agua pura y después con una solución de nitrato de plata, dejándola secar bajo la acción de la luz. Si se necesitaba una masa roja, se introducía en un baño de ácido nítrico diluido y después en solución amoniacal de carmín. Finalmente para coloraciones verdes, se sumergía en una solución de cardenillo. *Ibíd.*, p. 442.

En la formulación de los primeros plásticos de *fenol formaldehído*, se adicionaban cantidades considerables de cargas; los materiales más habituales eran *serrín*, *asbestos*²⁸ y *mica*²⁹, lo que condicionaba en cierto modo la coloración oscura del producto final. Desde principios de los años veinte del siglo pasado, el *serrín* y el *polvo de celulosa*, ambos fabricados a partir de la pulverización de excedentes de madera, se han empleado en la fabricación de este tipo de plásticos. Sus principales funciones eran reducir la contracción durante el proceso del moldeo, así como mejorar sus propiedades mecánicas. Es muy frecuente que en estos plásticos, de coloración oscura, este tipo de cargas se pongan de manifiesto en forma de motas blanquecinas (SHASHOUA, 2008: 63).

En el caso de las resinas de *urea* y *melamina formaldehído* (ambos materiales disponibles en colores claros y brillantes), las cargas más frecuentes fueron *fibras celulósicas* (especialmente en la fabricación de vajillas irrompibles), *serrín*, *tiza* o *mica*.³⁰ Algunas fuentes bibliográficas apuntan que los grupos formaldehído presentes en este tipo de polímeros pueden reaccionar con los grupos hidroxilos de la celulosa empleada como carga (CARRAHER, 2003: 508), y de esta manera queda integrada en la matriz del polímero.

Plásticos más modernos, como el *policloruro de vinilo*, admiten multitud de cargas, lo que proporciona una gran variedad de productos. Se pueden emplear *silicatos*, *asbesto*, *talco*, *blanco de España*, *arcilla*, *sulfato de bario*, *carbonato cálcico* (la carga más empleada), *polvo de mármol* y *mica*. También pueden emplearse cargas que sirvan como refuerzo para aplicaciones determinadas; en ese caso se emplean *fibras de asbesto*, *microfibras*, *fibra de vidrio* y *fibra de carbono* o *microesferas de vidrio*.

²⁸ Los *asbestos* son un grupo de minerales de silicato magnésico impuro que tienen estructura fibrosa. Ver HAWLEY, 1975, p.90.

²⁹ Actualmente, en los fondos del *Powerhouse Museum* (Sydney, Australia) se conservan un recipiente de serrín (Nº inventario H3649), otro de asbesto (H3648) y otro de mica (H3647), como parte de un conjunto que ilustra los procesos de fabricación del “Nestorite”, denominación comercial de un material de moldeo de fenol formaldehído. Información relativa a la colección del Powerhouse Museum disponible en <http://www.powerhousemuseum.com> [última consulta: 29 Octubre 2009]

³⁰ Un ejemplo de la versatilidad para admitir cargas es el material conocido como *Beetle* (urea-tiourea formaldehído) en cuya manufactura se empleaban polvo de pizarra, tiza o serrín.

También se pueden encontrar formulaciones con serrín, almidón y, muy comúnmente, con negro carbón (TITOW, 1984: 215-251).

El negro carbón y, más concretamente, el negro de humo, es, sin duda alguna, una de las cargas más destacadas en la industria de los plásticos y, actualmente, se ha convertido en la carga más empleada³¹ en la fabricación de elastómeros. Su tamaño de partícula es de aproximadamente 0,08 mm, siendo su dureza en la escala de Mohs inferior a la unidad (CARRAHER, 2003: 508). En realidad, este aditivo también puede ser considerado como agente colorante y no como carga, puesto que aporta coloración al material. La capacidad que tienen los plásticos de poder ser coloreados, les diferencia de otros materiales como la madera o el metal, que tan solo pueden ser teñidos o pintados superficialmente. Así, ya desde las primeras formulaciones de los plásticos naturales y semi-sintéticos, se han empleado multitud de colorantes y pigmentos con la finalidad de modificar el color original de la masa plástica. Además de los ya mencionados en relación a los plásticos nitrocelulósicos, otros ejemplos de este tipo de sustancias son pigmentos como el dióxido de titanio (el más común), los óxidos de hierro o el amarillo de cromo.

Dependiendo del tipo de polímero, existen ciertas limitaciones en cuanto a la variedad de colorantes que se podían emplear. Por ejemplo, en el caso de las resinas de *fenol formaldehído*, además de la mencionada presencia de cargas oscuras requeridas para su adecuado moldeo, podía plantearse la adición de sustancias colorantes. Sin embargo, en estos casos existían ciertos problemas técnicos en cuanto a su procesado. Así, puesto que la adición de estas sustancias había de realizarse cuando la resina todavía no había curado y todavía presentaba una cierta reactividad química (MORGAN, 1994/5), podían producirse interacciones no deseadas entre el prepolímero y la sustancia colorante.

La elección de las cargas en la formulación de polímeros debe realizarse atendiendo a diversos aspectos, tales como el tamaño y la forma de la partícula, su porosidad o la posible presencia de impurezas, ya que todos estos factores van a influir en la estabilidad del producto final. Entre las posibles impurezas destacan las trazas de *cobre*, *manganeso* y *hierro*, que pueden acelerar la oxidación del plástico, provocando su decoloración y debilitamiento mecánico. Otro de los factores determinantes de la

³¹ Según Carraher del millón y medio de toneladas que de este material se producen anualmente en EEUU, gran parte van destinadas a la producción de elastómeros. Ver CARRAHER, 2003, p.508.

estabilidad del polímero es la propia naturaleza de la carga; así, por ejemplo, el *dióxido de titanio* (blanco de titanio) añadido a la mezcla plástica de nitrato de celulosa (WORDEN, 1911: 624) hace que se reduzcan sus niveles de foto-degradación; igualmente, el negro de humo actúa como estabilizante lumínico absorbiendo un gran porcentaje de la radiación ultravioleta y reduciendo su efecto sobre la mezcla polimérica (KALPAKJIAN; SCHMID, 2002: 190).

Uno de los factores de los que dependerá el comportamiento mecánico de los plásticos es la cohesión existente entre el polímero y las partículas empleadas como carga. Si ésta no se logra, el plástico perderá muy pronto sus propiedades. Igualmente el comportamiento químico de las cargas influirá en la afinidad que éstas presenten con respecto al polímero. Para aumentarla se pueden utilizar ciertos aditivos; así, generalmente, en la formulación de polímeros que contienen *carbonato cálcico*, también está presente el *ácido esteárico*; en este caso, los grupos polares de ácido se unen a las partículas de la carga, mientras que la cadena alifática lo hace al polímero (SHASHOUA, 2008: 63).

Durante las últimas décadas, en la formulación de plásticos sintéticos se han incorporado multitud de cargas que modificaban las propiedades finales del polímero: conductividad, densidad, opacidad, etc. En la siguiente tabla (Tabla II.4) se muestra una clasificación de las posibles cargas incorporadas en los plásticos actuales.

* * * * *

TABLA II.4. PRINCIPALES CARGAS EMPLEADAS EN EL PROCESADOS DE LOS
POLÍMEROS
(Según CARRAHER, 2008: 510)

MATERIALES ORGÁNICOS	A. PRODUCTOS CELULÓSICOS	Derivados de madera (ej. Papel kraft, Virutas, Serrín)	
		Subproductos desmenuzados celulosa (ej. Preformados de pulpa)	
		Fibras(ej. α -celulosa, preformados de pulpa, algodón flocado, subproductos textiles, yute, sisal, rayón)	
	B. PRODUCTOS DE LIGNINA	Lignina procesada	
	C. FIBRAS SINTÉTICAS	Poliámidas (<i>Nylon</i>), Poliésteres (<i>Dacron</i>), Poliacrilonitrilos (<i>Orlon</i> , <i>Acrilan</i>)	
MATERIALES INORGÁNICOS	D. CARBÓN	Negro carbón. Filamentos carbón, grafito, coque	
	A. PRODUCTOS SILÍCEOS	Minerales	Tierra, Cuarzo, Trípoli, Tierras Diatomeas
		Materiales sintéticos	Sílice pirogénica, Aerogel de sílice
	B. SILICATOS:	Minerales	Asbestos, Caolinita, Mica, Talco
		Productos Sintéticos	Silicato de calcio, Silicato de aluminio
	C. VIDRIO	Microesferas, polvo y fibras de vidrio	
	D. METALES		
	E. FILAMENTOS DE BORO		
	F. ÓXIDOS METÁLICOS	Óxido de zinc, aluminio, magnesio, titanio, Filamentos monocristalinos (óxido de aluminio, óxido de berilio, óxido de magnesio, óxido de torio, óxido de zirconio)	
	G. CARBONATO CÁLCICO	Greda, Calcita, Carbonato cálcico precipitado	
	H. POLIFLUOROCARBONOS		
	I. OTRAS CARGAS:	Filamentos monocristalinos (no óxidos)	Nitrato de aluminio, Carburo de berilio, Carburo de boro, Carburo de silicio, Nitrato de silicio, Carburo de tungsteno
		Ferrita de Bario	
		Sulfato de bario	

* * * * *

II.3.B. PLASTIFICANTES

Otros aditivos especialmente relevantes en la industria de los plásticos son los llamados plastificantes³². Se trata de sustancias que se añaden a la formulación de la masa plástica de modo que ésta pueda fluir más fácilmente durante el proceso de moldeo. Además, pueden mejorar su flexibilidad puesto que disminuyen la temperatura de transición vítrea del polímero (T_g). Según la norma ASTM D-883, un plastificante se define como “*un material que se incorpora a un plástico para facilitar su procesado y mejorar su flexibilidad o distensibilidad*” (SEYMOUR; CARRAHER, 1996: 459).

En términos generales, el proceso de plastificación de un polímero se produce de la siguiente manera: en primer lugar, mediante agitación mecánica, se mezclan las perlas o partículas del polímero sólido con la cantidad de plastificante necesaria para reducir su tamaño y evitar su reaglomeración. De esta forma se logra que las moléculas de plastificante se dispersen en el polímero y se unan a sus cadenas poliméricas mediante débiles enlaces intermoleculares³³. Posteriormente se añade el resto de plastificante y se calienta la mezcla, hasta que se produce la difusión del plastificante entre las partículas. De este modo, se debilitan las uniones entre las cadenas y aumentan los espacios intermoleculares (Fig. II.9); todo ello favorece el desplazamiento relativo de las cadenas de polímero y facilita, por tanto, los cambios de forma en el procesado o moldeo final. El plastificante puede, asimismo, modificar la inflamabilidad, el olor e incluso el coste del producto final.

Según lo anterior, los plastificantes actúan reduciendo las fuerzas intermoleculares existentes en los polímeros (CARRAHER, 2003: 16). Entre las sustancias empleadas con esta finalidad están: *ésteres de ácidos aromáticos y alifáticos*,

³² La importancia de este tipo de aditivo queda patente con las cifras de su volumen de producción; así en 1986 la producción mundial anual de plastificantes fue, de 3,2 millones de toneladas (sólo en EEUU, se produjeron 1 millón de toneladas). Ver SEYMOUR y CARRAHER, 1996, p.460. En la actualidad, la producción mundial ronda los 3,2 millones de toneladas anuales. Ver CARRAHER, 2003, p. 528.

³³ Shashoua afirma que los valores de energía de estas interacciones están en un orden de 20kJ/mol, aproximadamente 10 veces menos que los correspondientes a un enlace químico covalente. Ver SHASHOUA, 2008, p.60.

*anhídridos ácidos, aceites vegetales epoxidados, ésteres de fosfato*³⁴, *aceites hidrocarbonados* y materiales poliméricos (SHASHOUA, 2008: 60). Los más empleados son los *ftalatos*, los *aceites epoxidados* y los *fosfatos*. En ciertos casos el agua puede actuar como plastificante, como ocurre en la manufactura de la caseína formaldehído.

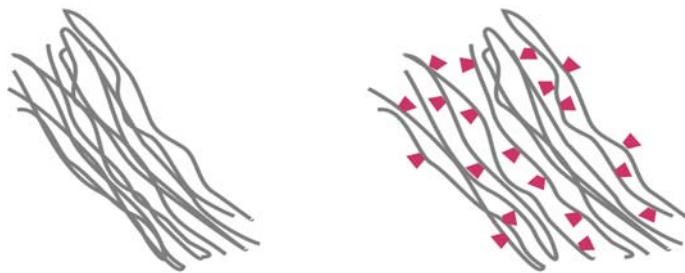


Fig. II.9. ESQUEMA GENERAL DEL MECANISMO DE ACTUACIÓN DE LOS PLASTIFICANTES: A) CADENAS DEL POLÍMERO ANTES DE SER PLASTIFICADO; B) CADENAS POLIMÉRICAS PARCIALMENTE SEPARADAS POR EL EFECTO DEL PLASTIFICANTE.

Los principales plásticos históricos que requieren ser plastificados para su correcto procesamiento son, principalmente, el *nitrato de celulosa*, el *acetato de celulosa* y el *poli(cloruro de vinilo)* (PVC). Este último es un polímero excesivamente rígido y únicamente tiene utilidad práctica si es aditivado con este tipo de sustancias³⁵. Otros, como el *poli(metil metacrilato)* (PMMA), pueden ser plastificados o no, dependiendo de las prestaciones requeridas en el producto final.

Como ya se ha mencionado, algunos de los descubrimientos más relevantes relacionados con la historia de la tecnología de los plásticos, no se refieren al polímero en sí mismo, sino que están relacionados con los plastificantes más apropiados para su correcto procesamiento. Así, tal y como se verá más detalladamente en los capítulos siguientes, la verdadera utilidad del *nitrato de celulosa* surge a partir del descubrimiento del efecto plastificante aportado por dos sustancias, el aceite de castor y el alcanfor. La adición de aceite de castor es propuesta por Parkes en 1865; años

³⁴ Este tipo de aditivos, en especial el *trifenil fosfato*, también actúan en la mezcla polimérica como retardadores de llama.

³⁵ De todos los mencionados, el PVC es el que requiere mayor porcentaje de plastificante; de este modo, suele presentar unos niveles de plastificante de 55 phr (partes en peso de plastificante por cada 100 partes de polímero). A este respecto, ver WILSON, 1996, p.3.

después, Hyatt establece la dosificación correcta de alcanfor³⁶. Posteriormente, en 1910, este último es parcialmente sustituido por el *tricresil fosfato* (TCP) en las formulaciones de nitrato de celulosa con el fin de hacer descender su inflamabilidad (CARRAHER, 2003: 528).

En el caso del PVC, la evolución histórica de su procesado ha sido similar. El desarrollo de sus plastificantes convirtió este polímero en una sustancia fácilmente moldeable y muy versátil; así, Waldo Semon emplea el *tricresil fosfato* en 1933, que será posteriormente reemplazado por otra sustancia menos tóxica, el *di-2-etilhexilftalato* (también conocido como DEHP), que es todavía empleado con esta finalidad (CARRAHER, 2003: 528). En la actualidad se conocen más de 30 plastificantes que resultan apropiados para este polímero; fundamentalmente se trata de disolventes no volátiles con parámetros de solubilidad similares a los del PVC.

Otros polímeros como el PMMA también pueden ser plastificados, pero el efecto es menos acusado; el plastificante más empleado es el *dibutil ftalato*, que es adicionado en proporciones de $\approx 5\%$. Su adición al polvo de moldeo mejora la fluidez, si bien reduce las propiedades mecánicas del producto final (BRYDSON, 1989:385).

En la actualidad son multitud las sustancias que pueden ser empleadas como plastificantes en el procesado de polímeros, casi todas de origen sintéticos. En la Tabla II.5. se recogen las principales sustancias empleadas para este fin.

³⁶ El alcanfor es una sustancia semisólida cristalina y cerosa caracterizada por su olor intenso. Químicamente, es un terpenoide que responde a la fórmula química $C_{10}H_{16}O$ y se extrae de la madera del árbol *Cinnamomum camphora*, originario de Asia y de algunos otros árboles de la familia de las Lauraceae. Puede también ser sintetizado a partir del aceite de trementina. Gustav Komppa logró su síntesis a escala de laboratorio en 1903. Su punto de fusión se sitúa en los $175^{\circ}C$, si bien puede sublimar a temperatura ambiente. Ver BOCKMANN, 2008, pp.33-39.

TABLA II.5. SUSTANCIAS EMPLEADAS COMO PLASTIFICANTES

TIPO	COMPOSICIÓN	Usos
FTALATOS	<i>Bis(2-etilhexil)ftalato (DEHP)</i>	Materiales de construcción, envases alimentarios, juguetes, instrumental médico y film plástico
	Diisononilftalato (DINP)	Equipamiento de jardinería, zapatos, juguetes y materiales de construcción
	<i>Butilbencilftalato (BBzP)</i>	Suelos de vinilo, conos de tráfico, cintas transportadoras, cuero artificial ..
	<i>Di-n-octilftalato (DOP o DnOP),</i>	Suelos, alfombras, material papelería
	<i>Dietilftalato (DEP)</i>	
	<i>Diisobutilftalato (DIBP)</i>	
	<i>Di-n-hexilftalato</i>	Suelos, herramientas y piezas de automóvil
ADIPATOS	<i>Bis(2-etilhexil)adipato (DOA)</i>	Objetos sometidos a Temp. bajas o resistentes a la luz UV
	<i>Bis(2-etilhexil)adipato (DOA)</i>	
	<i>Dimetiladipato (DMAD)</i>	
	<i>Monometiladipato (MMAD)</i>	
	<i>Diociladipato (DOA)</i>	
TRIMELITATOS	<i>Trimetiltrimelitato (TMTM)</i>	Interiores automóviles y objetos que deben resistir temperaturas elevadas
	<i>Tri-(2-etilhexil)trimelitato (TEHTM-MG)</i>	
	<i>Tri-(n-octil, n-decil)trimelitato (ATM)</i>	
	<i>Tri-(heptil, nonil)trimelitato (LTM)</i>	
	<i>N-octiltrimelitato (OTM)</i>	
MALEATOS	<i>Dibutylmaleato (DBM)</i>	
SEBACATOS	<i>Diisobutylmaleato (DIBM)</i>	
	<i>Dibutylsebacato (DBS)</i>	
BENZOATOS		
SULFONAMIDAS	<i>N-etiltoluenosulfonamida]</i>	
	<i>N-(2-hidroxiopropil)bencenosulfonamida (HP BSA)</i>	
	<i>N-(n-butil)bencenosulfonamida (BBSA-NBBS)</i>	
FOSFATOS		
GLICOLENOS/POLIÉTERES	<i>Trietilenglicoldihexanoato (3G6, 3GH)</i>	
	<i>Tetraetilenglicoldiheptanoato (4G7)</i>	
PLASTIFICADORES POLIMÉRICOS		

Sin embargo, hay que señalar que el desarrollo y uso histórico de los plastificantes ha estado plagado de problemas derivados de su alta toxicidad: esta es, por ejemplo, la razón por la cual los *bifenilos policlorados* ya no se emplean con esta finalidad. Por otra parte, hay que mencionar que sus efectos tóxicos están muy ligados a su capacidad de migración hacia la superficie externa del material; así, es conocido que los *ésteres de ácido ftálico* pueden ser exudados de los objetos de poli(cloruro de vinilo) plastificado (PVCp), tales como tubos o bolsas. También los *ésteres aromáticos* pueden desprenderse de las tapicerías de este material al ser sometidos a la acción del calor (SEYMOUR; CARRAHER, 1996: 460). Dada la evidente toxicidad de ambos plastificantes³⁷, en las formulaciones poliméricas actuales han sido sustituidos por *poliésteres oligoméricos*, sustancias que no presentan fenómenos de migración. Recientemente se ha demostrado que uno de los plastificantes más difundidos, el *dietil hexil ftalato* (DEHP) provoca asma y alergias en la población infantil. Por esta razón, desde el año 2007, en Europa, son ilegales los objetos que contengan *ftalatos*, destinados a niños con edades inferiores a tres años (COMISIÓN DEL PARLAMENTO EUROPEO, 2005).

* * * * *

³⁷ Existen multitud de estudios sobre la toxicidad de los *ftalatos*, que incluyen irritaciones por contacto con piel y mucosas, ingestión accidental o inhalación. A este respecto, ver STELLMAN, 1998, pp. 380-384.

II.4. TÉCNICAS HISTÓRICAS DE MOLDEO DE LOS MATERIALES PLÁSTICOS

Existen diferentes métodos de moldeo, procesado o transformación de los materiales plásticos. Su elección está determinada por el tipo de polímero que se vaya a procesar y las aplicaciones prácticas del producto final. En el caso de los polímeros termoplásticos, normalmente, el método usado se basa en el calentamiento del polímero y su moldeo se realiza cuando está reblandecido o fundido. Finalmente, la forma adquirida queda estabilizada en su etapa de enfriamiento que, según el tipo de procesado, puede tener lugar en el interior del propio molde o fuera de éste. Cuando se trata de polímeros termoestables, se parte de prepolímeros que durante su procesado reaccionan químicamente dando lugar al polímero. Por tanto, es en el transcurso de este proceso de polimerización o curado cuando el material es moldeado.

El desarrollo de las distintas técnicas de procesado ha desempeñado un papel fundamental en la producción de materiales plásticos (KAUFMAN, 1963: 99–112). Su evolución ha sido constante y, en la actualidad, tienen múltiples aplicaciones en el contexto de la ingeniería de los materiales (SMITH, 1998: 345–350). Estas técnicas pueden comprender desde sencillos métodos, casi artesanales, hasta sistemas complejos con un alto nivel tecnológico. En la actualidad son muchos los métodos que se aplican: moldeo por extrusión, moldeo rotacional, moldeo por inyección, moldeo por soplado, etc. y algunos son combinaciones de varios (ej. moldeo por inyección-soplado). Casi todos ellos se han desarrollado paralelamente a la evolución de la industria emergente de los primeros plásticos históricos, si bien a medida que fue aumentando la demanda de estos productos y las necesidades del mercado, se fue introduciendo una mayor complejidad de la maquinaria, así como importantes mejoras en su rendimiento y productividad.

Los procesos de moldeo más antiguos ya fueron empleados con plásticos de origen natural. Mayoritariamente se basaban en la capacidad de reblandecimiento de estos materiales, al ser sometidos a altas temperaturas o a la acción de determinados agentes químicos. De esta manera, mediante aplicación de presión, se moldearon materiales de naturaleza proteica como el cuerno o el carey. Posteriormente, se fueron desarrollando técnicas más específicas en las que se partía de materiales en forma de láminas, que podían ser termomoldeados. También fueron empleados métodos de

compresión partiendo de mezclas de sustancias en polvo y otros aditivos que actuaban como aglutinantes y, que una vez curados, permitían conservar la forma del molde utilizado; esta técnica fue empleada, por ejemplo, para fabricar objetos de *bois durci*.

Otro de los sistemas más simples es el moldeo por colada. Fue aplicado a multitud de plásticos históricos como el nitrato de celulosa, el caucho vulcanizado, el fenol formaldehído o los plásticos de caseína. Para su empleo se parte de un material fluido obtenido mediante calentamiento, disolución o mezcla del polímero con plastificantes. El moldeo se logra por enfriamiento de la masa fluida o por evaporación del disolvente o plastificante.

Algunos materiales termoplásticos y ciertos prepolímeros de materiales termoestables están disponibles en forma de polvo finamente molido. Este polvo puede ser fundido en el interior de un molde y, mediante un proceso de compresión, ser moldeado. Mediante este sistema también pueden ser aplicados como recubrimiento de otros objetos. Este sistema ha sido aplicado para moldear numerosos plásticos históricos.

El desarrollo de cada tipo de material plástico ha estado muy relacionado con la evolución de sus sistemas de moldeo. Un ejemplo muy ilustrativo de esta vinculación es la historia del moldeo del nitrato de celulosa, que pasó por varios intentos infructuosos de procesamiento. Inicialmente, y dada la importante cantidad de disolventes volátiles presentes en el material de partida, durante el proceso de secado de las piezas obtenidas, se producía una acusada contracción, lo que proporcionaba un material esponjoso y lleno de pequeñas oquedades. Para solventar estos problemas, las primeras propuestas consistieron en que, una vez conformados los objetos, éstos se sometieran a presión en moldes porosos. Sin embargo, el empleo de este sistema resultaba difícil y muy costoso, por lo que se propusieron otros procesos de moldeo alternativos que permitían la expulsión de disolventes bajo presión constante (Fig. II.10)³⁸.

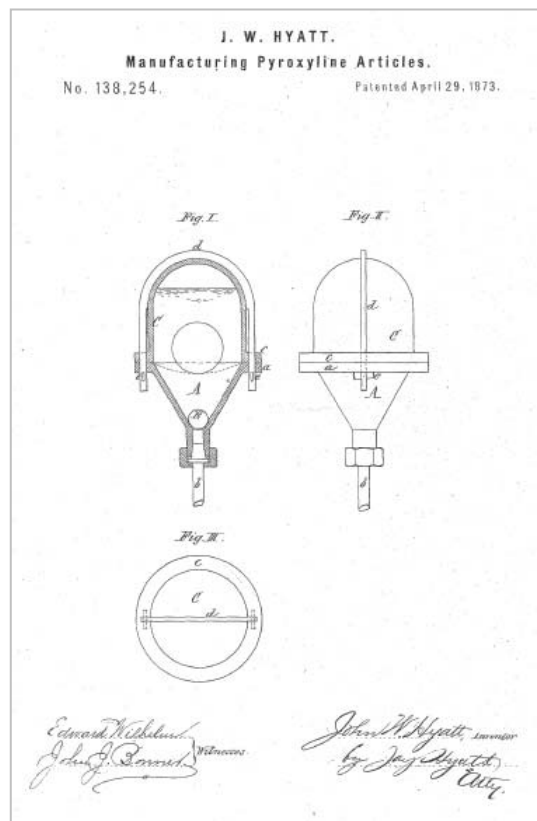
Otros procesos de moldeo análogos al anterior fueron presentados en forma de patente³⁹, como las de R. Hunt (US 162,752, del año 1874) o H. Miller (USP 488,570,

³⁸ A este respecto, ver la patente US 138,254 del año 1873, presentada por Hyatt bajo el título *Improvement in Manufacturing Piroxylene Articles*,

³⁹ Son innumerables las patentes similares concedidas en torno al moldeo de nitratos de celulosa, todas ellas con pequeñas variantes. A este respecto, se pueden consultar las patentes US 365768,

del año 1892). Estos sistemas estaban destinados al moldeo de pequeñas piezas de nitrato de celulosa. En el caso de objetos planos, se podía emplear el método propuesto por M. Davis (US 259,826, del año 1882), en el que el polímero se introducía en el interior de dos piezas de molde metálicas que se mantenían presionadas mediante un sistema de tornillos. La fusión se producía mediante vapor u otra fuente térmica y, después, se dejaba enfriar. Los primeros intentos de obtención de nitrato de celulosa laminado se basaron en el empleo de dos rodillos entre los que se introducía el material. Sin embargo, pronto se observó que los bordes de las láminas así obtenidas, se craquelaban y rompían, lo que dificultaba su manipulación. El primer avance destacable propuesto para subsanar esta dificultad fue el sistema ideado por Hyatt, en el que se partía de un bloque de material que se cortaba, obteniéndose de este modo la lámina requerida⁴⁰. Para evitar su deformación por la pérdida del plastificante, esta lámina se sujetaba perimetralmente con un marco de hierro (WORDEN, 1911: 669).

FIG. II.10. SISTEMA DISEÑADO POR HYATT
PARA LA EXPULSIÓN DE LOS GASES GENERADOS
EN EL MOLDEO DEL NITRATO DE CELULOSA.
PATENTE US 138,254. 29 DE ABRIL, 1873.



US 369,784, US 534,445. También la complejidad de la maquinaria fue aumentando con el paso de los años; así se puede comprobar en la patente de Miller US 534,446 del año 1895.

⁴⁰ Ver las patentes presentadas por Hyatt US 199,908 del año 1878, y la mejora presentada en la patente US 301,995, presentada seis años después. Esta tecnología de procesado tuvo gran éxito por lo que continuará manteniéndose durante décadas.

En algunos casos, el progreso de los procesos de moldeo ha revertido inexorablemente, en una mayor aceptación industrial del polímero. Así ocurre, por ejemplo, con el PVC cuya difusión estará muy ligada al desarrollo de uno de sus sistemas de procesado más habituales; el moldeo por extrusión.

En los siguientes apartados se describen algunos de los procesos de moldeo más empleados, hasta la II Guerra Mundial, en la manufactura de plásticos históricos; estos son el moldeo por: colada, compresión, inyección, extrusión, termomoldeo, soplado y calandrado. En cada caso se explican sus características más relevantes y, además, se mencionan los plásticos más habitualmente transformados con cada una de estas técnicas.

Por último, hay que señalar que otras técnicas de moldeo como el moldeo rotacional⁴¹, se han empleado también en la fabricación de algunos de los plásticos estudiados en esta investigación, si bien su desarrollo se ha producido ya en la segunda mitad del siglo XX, por lo que quedan fuera del ámbito de esta tesis.

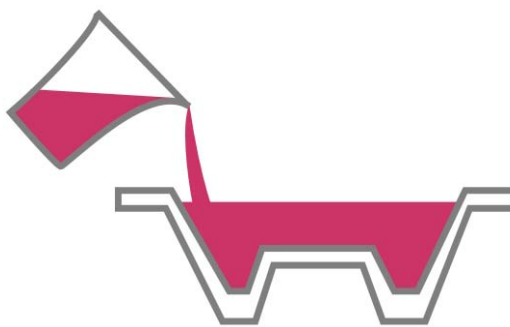
* * * * *

⁴¹ El moldeo rotacional se comienza a emplear en la fabricación de piezas de PVC a partir de los años 50. Para ampliar el conocimiento de la historia del moldeo rotacional, ver MANSFIELD, 1997.

II.4.A. MOLDEO POR COLADA

Uno de los sistemas de moldeo más sencillos de los plásticos históricos se conseguía mediante colada del material plástico líquido en el interior del molde (Fig. II.11). Este estado líquido se alcanzaba por calentamiento, en el caso de un prepolímero, o por su disolución o mezcla con plastificantes, en el caso de los polímeros ya formados; de esta manera se adaptaban al molde y adquirían la forma deseada. Hay que señalar que una vez que el proceso de polimerización se había completado, su fusión no permitía conseguir la fluidez apropiada para su vertido y moldeo, por lo que pronto se puso de manifiesto la necesidad de partir de prepolímeros. Así, cuando el polímero se encontraba en un estadio intermedio de polimerización, su estado aún era lo suficientemente fluido (con la consistencia, por ejemplo, de un jarabe), de manera que era posible verterlo dentro de los correspondientes moldes para proceder a su moldeo⁴². A diferencia de otros sistemas de procesado, éste solía desarrollarse sin necesidad de presión, tan sólo vertiendo la resina líquida en el molde.

FIG. II.11. ESQUEMA DEL
PROCESO DE MOLDEO MEDIANTE
COLADA



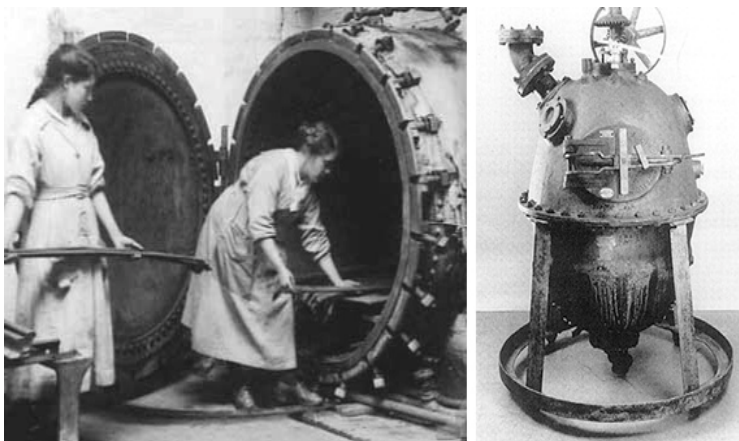
Este sistema de moldeo se ha empleado, ocasionalmente, en el procesado de los plásticos de caseína y del nitrato de celulosa, aprovechando la fluidez de la masa plástica antes de su polimerización (MORGAN, 1991: 43-45). También fue utilizado en

⁴² Tal es el caso del *fenol-formaldehído*, el cual se emplea en este estado para producir la resina fenólica de moldeo, o del *PMMA*, en cuyo moldeo simple se emplea este material parcialmente polimerizado o mezclas líquidas de polímero y monómero. Esta técnica se emplea también en el moldeo de dentaduras postizas. Ver MORGAN, 1991, p. 45.

la manufactura de objetos de *fenol formaldehído* (en este caso con ciertos problemas técnicos en su procesado⁴³) (MORGAN, 1994/5) y de *poli(metil metacrilato)*.

En el caso del *caucho vulcanizado* (*ebonita* o *vulcanita*) también se empleó un sistema de moldeo por colada para fabricar objetos decorativos o de tocador. La mezcla homogénea de caucho y azufre, previamente tratada en la máquina masticadora, se introducía en moldes de escayola con la forma deseada y posteriormente se pasaba a una cámara de vapor en la que el objeto se exponía a condiciones de alta temperatura y presión; la aplicación de presión era necesaria para obtener una materia no porosa⁴⁴. Posteriormente, la vulcanita podía trabajarse con los instrumentos propios del trabajo del marfil, siempre manteniéndose fría. Si era necesario moldear o grabar por impresión, se calentaba nuevamente (HISCOX; HOPKINS, 1997: 439). Esta acción simultánea del calor y la presión se lograba empleando una prensa hidráulica y, si se querían obtener láminas, se empleaba un recipiente, conocido como “vulcanizadora”, equipado con calentamiento a vapor (Fig. II.12a) (MEIKLE, 1997: 39). Un proceso muy similar de preparación era el exigido en el caso del fenol formaldehído; la maquinaria desarrollada para su moldeo bajo presión y temperatura se llamó, “baquelizadora” (Fig. II.12b).

FIG. II.12.
A) OPERARIAS
INTRODUCIENDO CAUCHO EN
LA “VULCANIZADORA”, C. 1915
(CORTESÍA AUSTRALIAN WAR
MEMORIAL.);
B) “BAQUELIZADORA”
ORIGINAL EMPLEADA POR
BAEKELAND ENTRE 1907 Y
1910.
CORTESÍA
SMITHSONIAN INSTITUTE.



⁴³ Uno de los principales problemas era la tendencia del polímero de *fenol formaldehído* a adherirse al molde, inconveniente difícil de subsanar ya que materiales antiadherentes como las siliconas o el PTFE [*poli(tetrafluoroetileno)*, conocido comercialmente como *Teflón*] aún no estaban disponibles. La principal consecuencia era que, normalmente, los moldes no podían emplearse más de una vez, con las consiguientes implicaciones técnicas y económicas.

⁴⁴ El tratamiento consistía en el empleo de “una caldera de vapor a temperatura de 155°C y una presión de 2,4 kg/cm²”. Ver HISCOX; HOPKINS, 1997, p. 438.

También se puede emplear este sistema de colada para la fabricación de planchas y cilindros de *poli(metil metacrilato)*, proceso que en la actualidad se sigue empleando. Las planchas habitualmente se producen vertiendo el monómero catalizado o la resina parcialmente polimerizada entre dos láminas de cristal. La junta de unión entre ambos cristales se sella para evitar escapes del material y como ayuda para controlar el grosor de la plancha de PMMA. La polimerización se favorece introduciendo el conjunto en horno o autoclave; finalizado el proceso, la plancha se separa de los cristales y se recalienta para liberar las tensiones residuales de moldeo (LOKENS GARD, 2009: 242).

* * * * *

II.4.B. MOLDEO POR COMPRESIÓN

En este sistema una pequeña cantidad de “polvo de moldeo” se dispone en el interior del molde que, al cerrarse se somete a presión y temperatura hasta que se funde la carga Fig. II.13). El exceso de material se acumula en las juntas del molde formando una rebaba (MORGAN, 1991: 45-46). En el caso de materiales termoestables se sigue manteniendo la presión mientras se producen las reacciones de curado, después de lo cual el objeto moldeado se expulsa mientras todavía permanece caliente. Con los materiales termoplásticos el molde no debe ser extraído antes de su enfriamiento, ya que de lo contrario no conservaría la forma adquirida. El largo tiempo requerido para enfriar estos grandes moldes metálicos limita el uso del moldeo por compresión cuando se trata de termoplásticos, para los que resulta más apropiado el moldeo por inyección (MORGAN, 1991: 46).

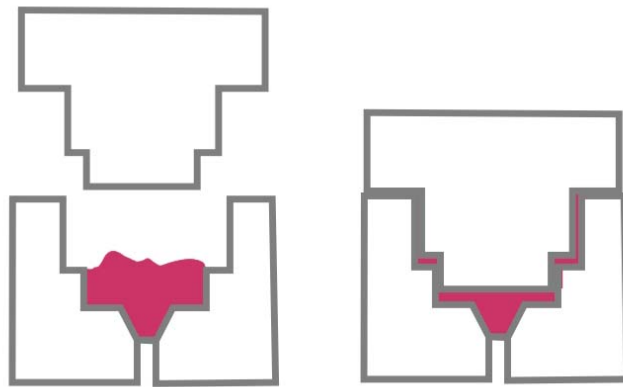


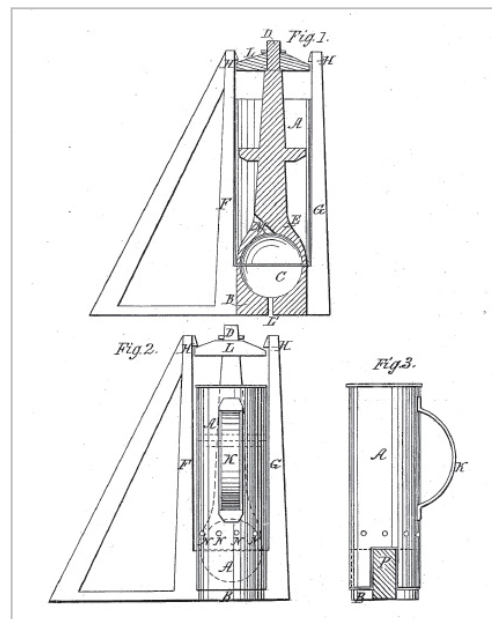
FIG. II.13. ESQUEMA DEL PROCESO DE MOLDEO MEDIANTE COMPRESIÓN

Según apunta Morgan (MORGAN, 1991: 43), se pueden moldear por compresión materiales como el cuerno, la goma laca, el *bois durci*, los plásticos moldeados bituminosos y el caucho vulcanizado. Igualmente es adecuado para el moldeo de materiales termoestables, como el *fenol formaldehído* y *aminoplastos* (SMITH, 1998: 348). También la gutapercha podía ser moldeada mediante compresión; por ejemplo, esta técnica fue empleada en la fabricación de pelotas de golf (EDWARDS, 1990).

Uno de los sistemas de moldeo por compresión más simple y con mejores resultados fue el empleado en la manufactura del *bois durci*, cuya aplicación exigía la preparación previa del polvo de moldeo. Para ello, inicialmente, se realizaba una mezcla de serrín (por ej. de palisandro) con sangre en estado líquido. Esta mezcla se secaba en estufa a temperatura constante ($\sim 45^{\circ}\text{C}$) y, después, se reducía a polvo. Este polvo era el que posteriormente se introducía en el molde de acero y se presionaba mediante una prensa hidráulica (FIGUIER, 1863: 468-470). Una vez extraída la pieza del molde se podía trabajar mecánicamente con operaciones de pulido, lijado o tallado.

Igualmente en el caso de la industria del caucho es posible la aplicación de este tipo de moldeo. Ya en la década de 1820, T. Hancock se refiere al moldeo por compresión de caucho sin vulcanizar. Así, Hancock desarrolla un masticador que permite “reciclar” restos de caucho, convirtiéndolos en una masa plástica que se coloca en moldes y se conforma en bloques rectangulares (WHITE, 1995: 520). Sin embargo, no fue hasta la patente de Edwin M. Chaffee del año 1841⁴⁵, cuando se describe de forma detallada un proceso de moldeo por compresión para la fabricación de pelotas de goma: los gránulos de goma o caucho se introducían en un molde que una vez cerrado se sometía a presión y temperatura, bajo la acción de agua hirviendo sobre el molde, haciendo que los gránulos de caucho se cohesionaran (Fig. II.14) (WHITE, 1995: 520).

FIG. II.14. ILUSTRACIONES DE LA PATENTE
DE CHAFFEE SOBRE LA MAQUINARIA DE COMPRESIÓN
UTILIZADA EN LA MANUFACTURA DEL CAUCHO.
PATENTE US 1,939. 21 DE ENERO DE 1841.



⁴⁵ CHAFFEE, E.M. *Method of manufacturing balls, such as boys use in their games, from caouchouc or india-rubber*. Patente US 1,939. 21 de Enero de 1841

Según Smith, algunas de las ventajas de esta clase de moldeo eran su bajo coste (por la simplicidad de los moldes), su versatilidad para la fabricación de grandes piezas y, desde el punto de vista técnico, la facilidad con la que se podían eliminar los gases desprendidos por el material durante su moldeo (SMITH, 1998: 349). Como contrapartida, cabe señalar que este tipo de conformado no podía emplearse en piezas de diseño complicado y que el material sobrante de las juntas del molde debía eliminarse.

La maquinaria para el moldeo por compresión utilizada en la industria del *acetato de celulosa*, también requería una preparación previa de polvo de moldeo. Para ello, en una primera etapa el acetato de celulosa se mezclaba con disolventes como benceno, tolueno o metanol; la mezcla así obtenida presentaba una fluidez suficiente para obtener láminas de 1-3 mm de grosor a temperatura ambiente. Mediante tratamiento mecánico, estas láminas se convertían en finas escamas. Los restos de disolvente se dejaban evaporar durante unos 3 días. El polvo de moldeo así obtenido era sometido a tratamiento mediante compresión y temperatura para la fabricación de monturas de gafas o plumas estilográficas. Este mismo polvo de moldeo también era utilizado para su moldeo por inyección (MORGAN, 1994).

El moldeo por compresión fue empleado con gran éxito con materiales termoestables como el *fenol formaldehído* y la *urea formaldehído* (NEWLING; LEATHERLAND, 1990). Así, su verdadero auge llega de la mano del *fenol formaldehído* y, en la actualidad, es utilizado en el procesado de muchos plásticos termoestables (Smith, 1998: 348 – 349) (Fig. II.15 y II.16).

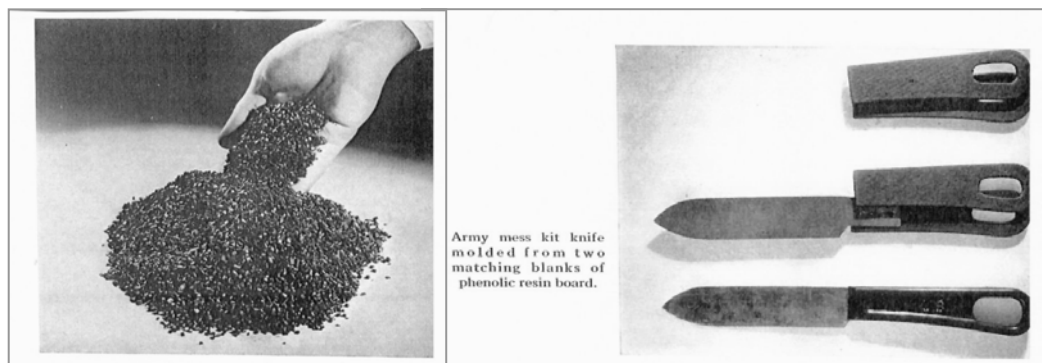


FIG. II.15. GRÁNULOS DE MOLDEO DE FENOL FORMALDEHÍDO Y SU CORRESPONDIENTE MOLDEO COMO EMPUÑADURA. BAKELITE REVIEW MAGAZINE, ABRIL 1943.

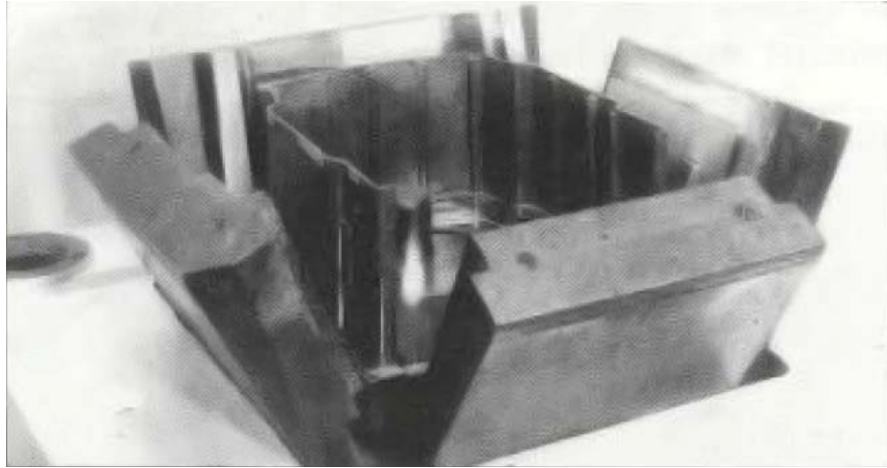


FIG. II.16. MOLDE GIGANTE DE ALA ABATIBLE PARA MOLDEO DE CARCASAS DE RADIO DE FENOLFORMALDEHÍDO MEDIANTE COMPRESIÓN, C. 1935. CORTESÍA SOUTHEM MUSEUMS SERVICE.

En la actualidad, el procedimiento se lleva a cabo de la siguiente manera: una cantidad determinada de polímero o prepolímero (en el caso de los termoestables) en forma de polvo o gránulos se mezcla con los aditivos y cargas elegidos y se introducen en un molde lubricado de acero con la forma adecuada. El molde se cierra con aplicación de presión y de esta manera la mezcla adquiere la forma deseada. Para su endurecimiento se aplica calor y la temperatura alcanzada dependerá del tipo de plástico; el *fenol formaldehído* requiere una temperatura de 177°C, mientras que en el caso de la *urea formaldehído* es suficiente alcanzar 149°C (BRACHERT, 2002). En general, se puede afirmar que se trata de una técnica de moldeo más cara que el moldeo por inyección, dado que requiere un ciclo de tiempo mayor y, por tanto, se incrementan los costes.

Mediante esta técnica de moldeo se fabricó un diseño clásico del s. XX: el llamado teléfono GPO 162 (Fig. II.17). De hecho, la selección del material fenólico para su fabricación, estuvo determinada por ser uno de los pocos que permitía su procesamiento mediante compresión. (HOLDSWORTH; TRAFFORD, 1998). Hay que señalar que este tipo de procesamiento exige siempre la adición de una carga. Ésta a veces es inorgánica (especialmente para los objetos de moldeo que deban ser resistentes al calor), pero sin duda la más común fue el serrín. En parte debido a la presencia de esta carga, el abanico de posibles colores está limitado a las tonalidades oscuras.

FIG. II.17. TELÉFONO
GPO, MOLDEADO A PARTIR DE
FENOL FORMALDEHÍDO POR
COMPRESIÓN Y FABRICADO POR
SIEMENS DESDE 1929.



Una variante de este tipo de moldeo es el moldeo por transferencia; en este caso el polvo de moldeo se calienta previamente en una cámara independiente y, desde ésta es transferida al molde a través de una puerta u orificio. Puesto que el polímero se calienta previamente y su entrada en el molde se produce cuando ya está en estado fluido, este sistema de moldeo presenta una excelente fidelidad de moldeo. Esta ventaja ocasiona que habitualmente, junto con el moldeo por inyección, se emplee para la producción de piezas de geometría compleja.

* * * * *

II.4.C. MOLDEO POR INYECCIÓN

En términos generales, en este tipo de moldeo, los gránulos de partida se introducen, a través de una tolva, en un cilindro caliente. Cuando esta masa adquiere un estado líquido de viscosidad suficientemente baja, es presionada mediante la acción de un émbolo o un tornillo, e inyectada en el interior de un molde cerrado y refrigerado, desde el cual el objeto moldeado es expulsado tras un tiempo relativamente corto (Fig. II.18).

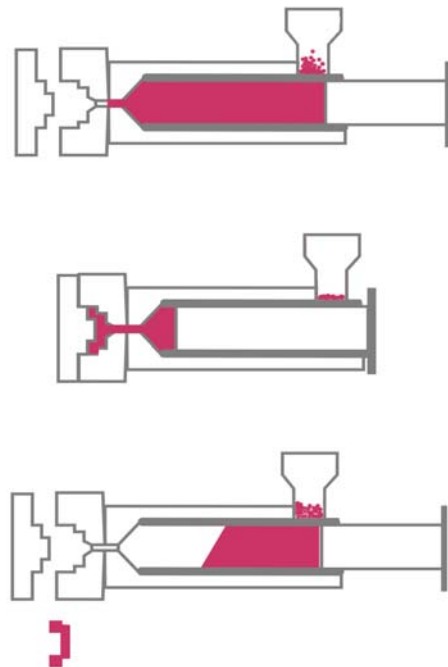


FIG. II.18. ESQUEMA GENERAL DEL
PROCESO DE MOLDEO POR INYECCIÓN.

Normalmente también queda solidificada una pequeña cantidad de material que alcanza el orificio de colada y que, una vez solidificado se expulsa con el objeto moldeado. En los moldes multi-impresión (muy frecuentes en el ámbito de las maquetas realizadas con piezas de plástico) el equipo de moldeo dispone de una serie de canales por los que se distribuye el material a las diversas cavidades; estos canales posteriormente deben ser eliminados de la pieza final (Fig. II.19). También el orificio del canal a través del cual el material es inyectado queda visible en la pieza moldeada, lo que puede servir para identificar este tipo de procesado (Fig. II.20). En los primeros objetos moldeados, el orificio de colada era grande (~ 4 mm. de diámetro) y estaba en posición central, mientras que en los objetos moldeados modernos es más pequeño y normalmente se encuentra situado en una parte más oculta del objeto.

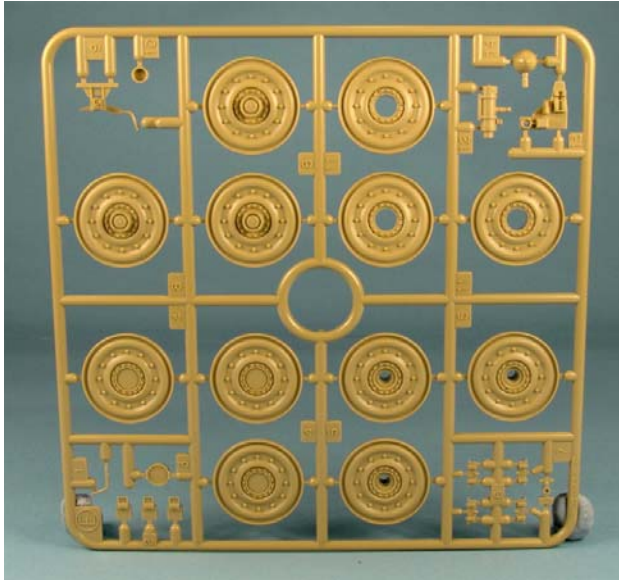


FIG. II.19. MOLDE MULTI-IMPRESIÓN CON CANALES DE INYECCIÓN.



FIG. II.20. MARCA DEL ORIFICIO DE ENTRADA DEL POLÍMERO DURANTE EL MOLDEO POR INYECCIÓN DE LA PIEZA.

Desde sus inicios, situados a finales del siglo XIX, el moldeo por inyección ha tenido un gran desarrollo industrial. Al principio fue una técnica de moldeo reservada principalmente para la producción de peinetas y botones; actualmente se aplica para fabricar algunos de los productos más destacados de la industria, el consumo y el ámbito médico o aeroespacial. Este tipo de moldeo se ha empleado para multitud de materiales termoplásticos; inicialmente se empleó en la industria del *nitrato* y el *acetato de celulosa*, y posteriormente con el PVC, *poli(metilmetacrilato)* y el *poli(estireno)*. (NEWLING; LEATHERLAND, 1990). También era posible utilizar este sistema de procesado en el caso del *fenol* y los *amino formaldehídos*, partiendo de sus correspondientes polvos de moldeo (MORGAN, 1991: 42).

Los orígenes del moldeo por inyección están ligados al desarrollo de los plásticos de nitrato y acetato de celulosa. En 1868, J.W. Hyatt, quien es considerado uno de los padres de la industria de los plásticos, consigue inyectar el *nitrato de celulosa* en un molde para producir bolas de billar de este material. Este logro le permite, junto a su hermano, patentar una máquina de inyección en 1872 (Fig. II.21), cuyo diseño se mantiene prácticamente inalterado hasta 1946, año en el que James

Hendry construye la primera máquina de moldeo con tornillo inyector (BRYCE, 1997: 2).

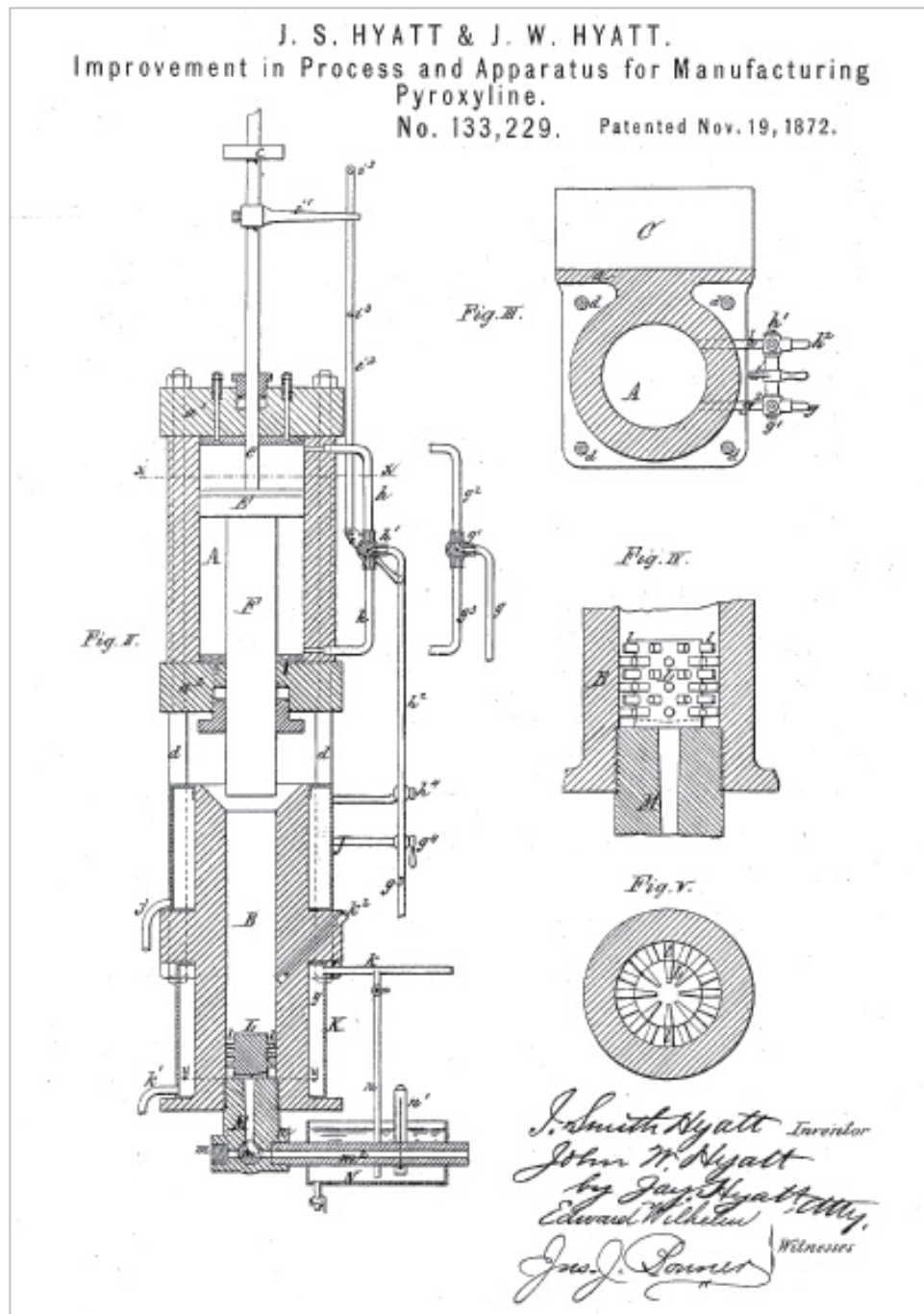
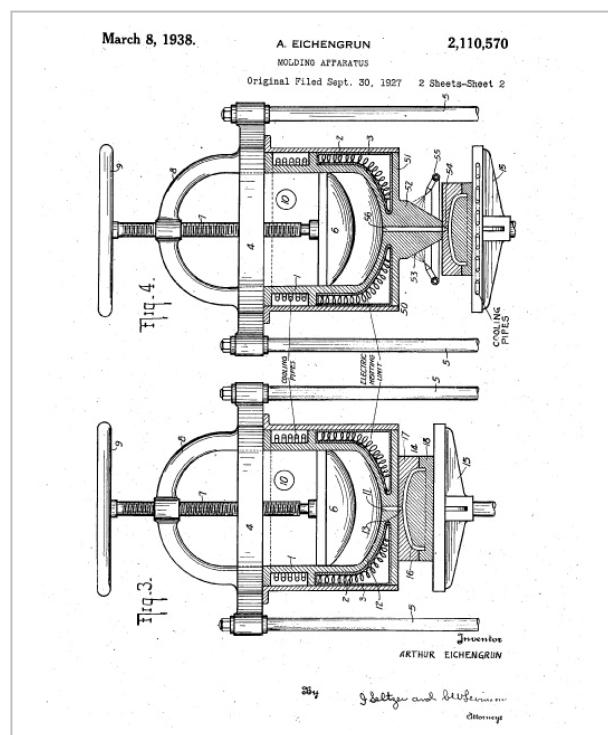


FIG. II.21. PATENTE DE HYATT Y HYATT PARA LA FABRICACIÓN DE BOLAS DE BILLAR MEDIANTE MOLDEO POR INYECCIÓN. PATENTE US 133,229 DEL 19 DE NOVIEMBRE DE 1872.

Aunque ya Hyatt logra moldear objetos de nitrato de celulosa mediante esta técnica, el proceso no fue realmente eficaz hasta la introducción de los materiales de moldeo de acetato de celulosa en los años 20. La masa de las piezas moldeadas por inyección se incrementó desde los 12 g alcanzados en 1922 a los 65 g en 1930 y, posteriormente, a los 350 g en 1940; no obstante, fueron las mejoras introducidas en el diseño de la maquinaria en los años 50 las que realmente permitieron que el tamaño se incrementara significativamente; así, ya en la década de los 70 se moldean piezas de más de 20 kg. (MORGAN, 1991: 46).

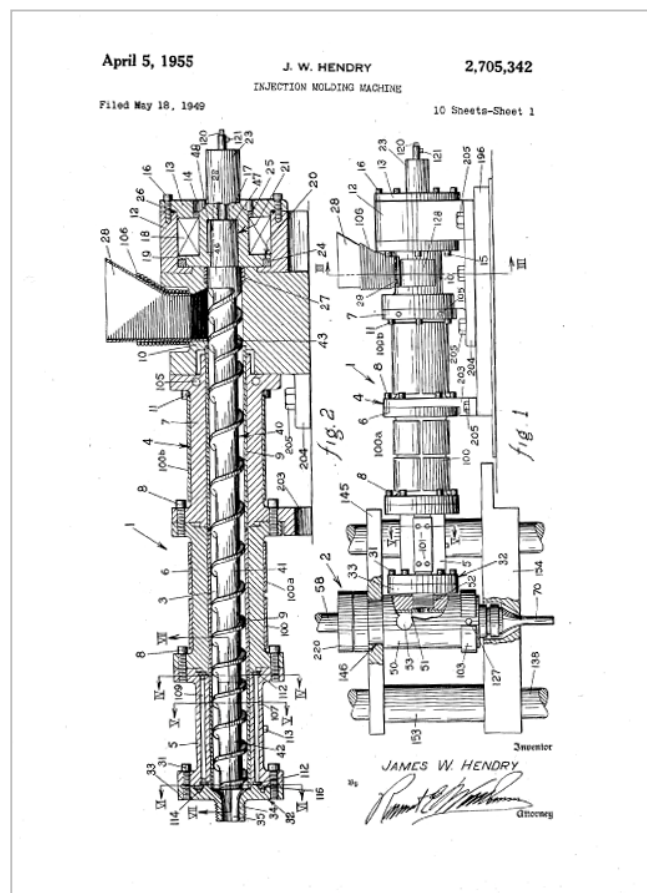
El acetato de celulosa, combinado con algunos plastificantes como el *dietil* y el *dimetil ftalato*, producía un material que podía ser moldeado por inyección. Este logro se hizo posible gracias a la maquinaria desarrollada, entre otros, por Buchholz y Eichengrün. Así, Buchholz obtiene la correspondiente patente en 1931, registrando un sistema de moldeo por inyección que se convirtió en el principal medio de procesamiento de los materiales termoplásticos derivados de la celulosa (BUCHHOLZ, 1931). También el Dr. Eichengrün (EICHENGRÜN, 1938) desarrollará un método de moldeo de inyección para este plástico semi-sintético (Fig. II.22). Sorprendentemente, su primera máquina de moldeo por inyección tan sólo podía moldear una cantidad de material de 8 g, y todavía empleaba un mecanismo de carga manual.

FIG. II.22. PATENTE DE A. EICHENGRÜN SOBRE EL MOLDEO POR INYECCIÓN DEL ACETATO DE CELULOSA. PATENTE US 2,110,570. 8 DE MARZO, 1938.



Sin embargo, a mediados del siglo XX se produce un importante avance en esta industria con el desarrollo de la inyección mediante tornillo. Así, el sistema propuesto por Hendry⁴⁶ supuso toda una revolución para la industria de los plásticos, ya que permitía acortar los ciclos de fabricación, disminuir los costes energéticos y proporcionar materiales más homogéneos (BRYCE, 1997: 8) (Fig. II.23). A mediados del siglo pasado, el moldeo por inyección mediante tornillo fue motivo de diferentes patentes, dependiendo de su aplicación a las diferentes industrias. Existen patentes anteriores, como la asociada a la aplicación del moldeo por inyección mediante tornillo a la industria del caucho, que fue solicitada en el año 1939 por de H. P.M. Quillery. Otra patente similar fue la solicitada por H. Beck, de I.G. Farbenindustrie, para su aplicación al moldeo de materiales termoplásticos (WHITE, 1995: 535).

FIG. II.23. PATENTE DE
J.W. HENDRY SOBRE LA
MAQUINARIA DE INYECCIÓN
MEDIANTE TORNILLO. PATENTE US
2,705,342. 5 DE ABRIL, 1955.



⁴⁶ A este respecto, ver la patente US 2,705,342, bajo el título *Injection Molding Machine*, concedida a J.W. Hendry el 5 de Abril 1955.

Hendry también hizo importantes contribuciones a los procesos de moldeo de otros plásticos, tales como el PVC. Hasta sus aportaciones, la aplicación del moldeo por inyección resultaba imposible en el caso del PVC sin plastificar, ya que solía exigir unas temperaturas que no podían aplicarse a este polímero, por provocar su degradación. La solución a este problema técnico se proponía en su patente de 1959, en la que se desarrollaba una maquinaria de inyección apta para el moldeo del PVC sin plastificar o escasamente plastificado (HENDRY, 1959) (Fig. II.24).

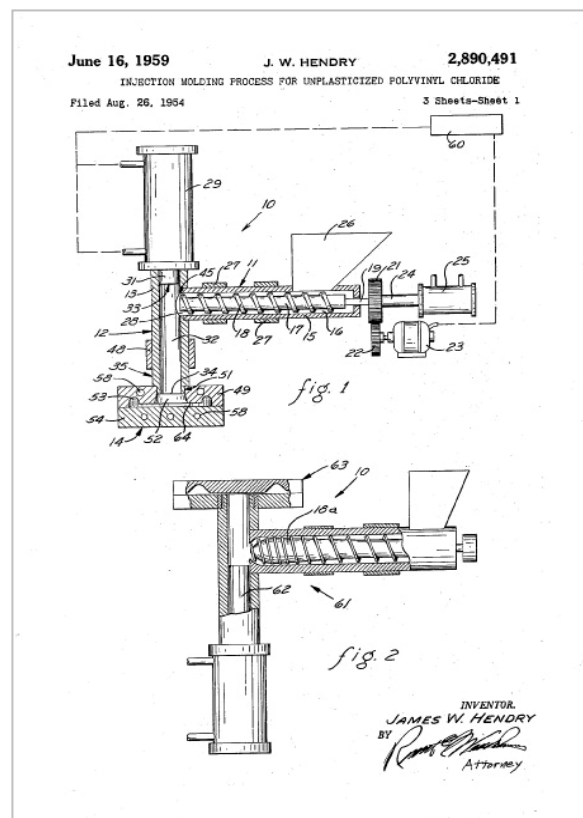


FIG. II.24. PATENTE DE J.W. HENDRY
SOBRE EL MOLDEO POR INYECCIÓN DEL
PVC SIN PLASTIFICAR. PATENTE
2,890,491. 16 DE JUNIO DE 1959.

Como ya se ha mencionado, el moldeo por inyección fue utilizado principalmente para los materiales termoplásticos pero también se empleó para los plásticos termoestables, tales como el *fenol formaldehído* y los *amino formaldehídos* (MORGAN, 1991: 46). En este caso se requiere que la maquinaria presente una buena ventilación, de forma que puedan eliminarse los gases generados durante el proceso de curado del material.

* * * * *

II.4.D. MOLDEO POR EXTRUSIÓN

En el proceso de extrusión⁴⁷, un tornillo de Arquímedes⁴⁸ reparte el material a través de un cilindro que se mantiene caliente y, finalmente, lo dirige hacia la boquilla de salida que, dependiendo de su forma, permite la obtención de tubos huecos o de distintos perfiles (Fig. II.25). Este tipo de moldeo permite trabajar en proceso continuo y el enfriamiento del material se lleva a cabo mediante una corriente de agua. Finalmente las piezas se cortan a la medida adecuada.

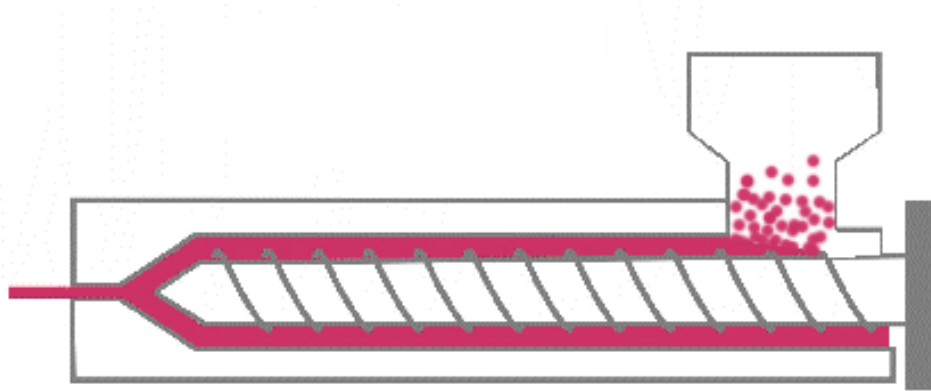


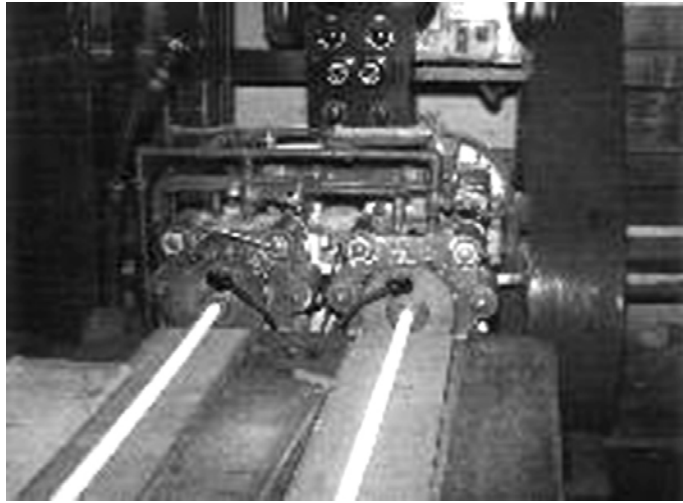
FIG. II.25. ESQUEMA DEL PROCESO DE MOLDEO POR EXTRUSIÓN

Este tipo de moldeo fue inventado por Bewley en 1847 para la producción de los cables de *gutapercha* submarinos o de otros tipos. Fue también empleado en el procesamiento de plásticos de caseína (Fig. II.26) (MORGAN, 1989) y en la industria del caucho. Sin embargo, los equipos diseñados en aquella época no resultaron muy adecuados para otros materiales plásticos. La extrusión de perfiles como los de tubos o rieles de cortinas comenzó a final de los años 30 utilizando aparatos de extrusión especialmente diseñados para tal fin (MORGAN, 1991: 47).

⁴⁷ Según el diccionario de la RAE, el término *extrudir* significa "dar forma a una masa metálica o plástica haciéndola salir por una abertura especialmente dispuesta".

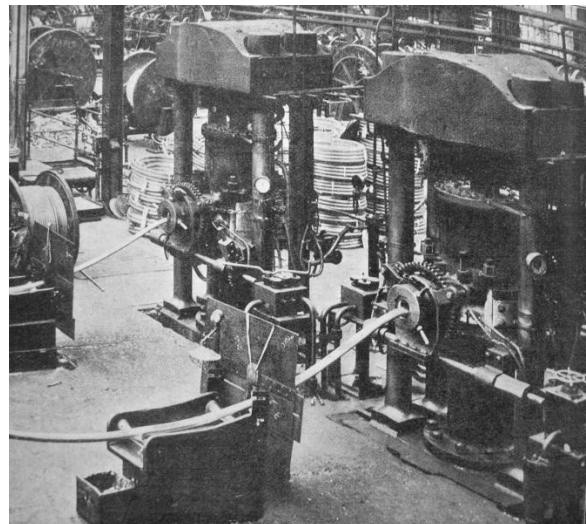
⁴⁸ Según el Diccionario Científico y Tecnológico editado originalmente por Chambers, el Tornillo de Arquímedes se define como "Antiguo dispositivo para elevación de aguas consistente en un tornillo hueco inclinado (o en un tubo enrollado en hélice alrededor de un eje inclinado), que lleva sumergido en el agua se extremidad inferior, con lo que, al girar el tornillo, ascendía el líquido hasta el nivel de arriba." (COLLOCOTT, 1979)

FIG. II.26.
MOLDEO POR EXTRUSIÓN
EMPLEADO EN LA FABRICACIÓN DE
PLÁSTICOS DE CASEÍNA.



Los primeros intentos relacionados con el empleo de la gutapercha como recubrimiento aislante del cableado eléctrico consistían en comprimir dos láminas de gutapercha alrededor del cable, lo que generaba dos juntas en el recubrimiento. Este tipo de moldeo no resultó adecuado, por lo que a partir de la década de 1850, se comenzó a emplear la máquina de extrusión para la fabricación de tubos⁴⁹, y pronto fue adaptada para su uso en la fabricación de cables, al principio destinados para uso terrestre y, posteriormente, para uso submarino (Fig. II.27)⁵⁰.

FIG. II.27. MAQUINARIA EMPLEADA
EN LA EXTRUSIÓN DEL CABLE DE
GUTAPERCHA UTILIZADO PARA LAS
COMUNICACIONES TRASATLÁNTICAS.



⁴⁹ Parece que inicialmente, se adaptaron las maquinarias de fabricación de pasta alimentaria, que utilizaban un sistema similar.

⁵⁰ A este respecto, ver BURNS, B. 'The Gutta Percha Company'. *The Gutta Percha Company History of the Atlantic Cable & Undersea Communications*. Disponible en <http://www.atlantic-cable.com/Article/GuttaPercha/index.htm> [último acceso: 14 de febrero de 2009]

El desarrollo de esta técnica de moldeo fue, en parte, responsable de la gran importancia industrial que los materiales termoplásticos adquirieron en la década de 1930, especialmente en Alemania. Los primeros esfuerzos para desarrollar una maquinaria adecuada para la extrusión de plásticos se deben a Paul Troester propietario de la compañía *Paul Troester Mashinenfabrik* de Hannover, Alemania. Esta empresa, que desde la década de 1890, era pionera de la extrusión mediante tornillo, en 1935 logra fabricar un extrusor por tornillo que funcionaba combinando el calentamiento por electricidad y por vapor. Un año después, Hans Decker desarrolla otro sistema que emplea solamente calentamiento eléctrico⁵¹ (WHITE, 1995: 333). Otro gran avance de esta época lo constituye la adaptación de la maquinaria a los nuevos motores eléctricos y su aplicación para el procesado de termoplásticos como el *polietileno* y el *poliestireno*. Sin embargo, será después de la II Guerra mundial cuando se produzca la optimación de este tipo de moldeo para su uso en el procesado de los nuevos plásticos sintéticos.

En Gran Bretaña la tecnología de extrusión es aplicada a la industria del PVC, y su desarrollado es protagonizado por Julius Veit, quien en 1936 traslada desde Alemania dos máquinas para realizar este tipo de moldeo. Posteriormente funda la compañía *Duratube and Wire Ltd.*, introduciendo multitud de aplicaciones del PVC extruído; una de ellas fue su aplicación como recubrimiento de cables empleados en los Jeeps, siendo éste el primer uso del cable de PVC en Gran Bretaña (MAXWELL, 1994/5: 13-18).

Aunque el moldeo por extrusión está especialmente indicado para los materiales termoplásticos, también puede ser utilizado para el moldeo de materiales termoestables. En este caso, el calor es necesario para ablandar el prepolímero y los correspondientes aditivos y, además, producir las reacciones de polimerización del material. Además, el control de la temperatura debe ser más riguroso para que la polimerización no sea excesivamente rápida (YARSLEY; COUZEN, 1945); si esto es así, el polímero pierde fluidez y no puede ser expulsado por la boquilla.

* * * * *

⁵¹ Decker y Troester son los responsables de la primera publicación sobre la tecnología de extrusión por tornillo, editada en 1941 bajo el título *Die Spritz-mashine: Theoretische Grundlagen und Ausführung*.

II.4.E. TERMOMOLDEO

Probablemente es el más antiguo de los métodos utilizados para dar forma a los materiales plásticos y fue utilizado con materiales plásticos de origen natural como el cuerno y el carey. Para su aplicación se parte del polímero, previamente procesado, normalmente en forma de láminas; es aplicable con la mayoría de termoplásticos y en la actualidad es muy utilizado en la fabricación de envases para la industria alimentaria.

El calentamiento previo del material puede realizarse de diferentes maneras: en horno, baño en agua caliente o aceite, utilizando radiación infrarroja o calentamiento dieléctrico⁵². Esta lámina caliente se mantiene sujeta mediante un marco metálico, después se aplica vacío a través de unos orificios situados en la base del molde o bien se aplica aire a presión. De esta manera se flexiona la lámina y se dirige hacia el molde adquiriendo su forma (Fig. II.28). Una variante de este proceso consiste en flexionar la lámina reblandecida mediante la presión ejercida por un pistón moldeado.



FIG. II.28. ESQUEMA GENERAL DE MOLDEO MEDIANTE UN PROCESO DE TERMOMOLDEO O TERMOFORMADO.

El termomoldeo presenta ciertas limitaciones relacionadas con el comportamiento mecánico de los materiales de partida empleados. Así, por ejemplo, el cuerno presenta limitaciones en cuanto a su moldeo con esta técnica, al igual que el

⁵² El calentamiento dieléctrico, también conocido como calentamiento de alta frecuencia o electrónico, es un proceso que implica la acción de radiación electromagnética de ondas o microondas, provocando que el material dieléctrico se caliente.

caucho vulcanizado, que solo puede ser flexionado de forma limitada y los *plásticos de caseína* que únicamente pueden ser presionados en caliente y de forma reducida. Sin embargo, otros materiales pueden ser termomoldeados con mayor facilidad, tal es el caso del *nitrato de celulosa* y la *goma laca*.

Como ya se ha mencionado, los materiales proteicos como el cuerno o el carey han sido termomoldeados desde hace siglos con métodos más sencillos. Así, el procesado del cuerno exigía, en primer lugar, un reblandecimiento del cuerno lo que se lograba mediante su tratamiento en medios alcalinos (DIDEROT Y D'ALEMBERT, 1754: 247) o por aplicación de calor. En este segundo caso, el moldeo del material se realizaba mediante la aplicación simultánea de calor y presión. Para ello el material se colocaba entre planchas calientes que se mantenían bajo piedras de gran peso. Más tarde se desarrolla un sistema más sofisticado en el que la presión de las planchas es ejercida con prensas de tornillo, ayudado en ocasiones con la aplicación de vapor.

Hay que señalar que investigaciones recientes realizadas en el museo Victoria & Albert de Londres revelan la utilización del cuerno, pero esta vez para la elaboración de matrices de moldeo de materiales más blandos (por ej. pastas de moldeo de paja) (Fig. II.29). En este caso el proceso de moldeo era bastante limitado ya que, como se ha mencionado, el cuerno se reblandece por calor, y por tanto, la propia matriz elaborada con este material se podía llegar también a reblandecer por el efecto de la temperatura (SCHAVERIEN, 1999).

FIG. II.29. A) MOLDE DE CUERNO
UTILIZADO PARA FABRICAR EL
RELIEVE DE PASTA DE PAJA;
B) RELIEVE OBTENIDO CON DICHO
MOLDE.
CORTESÍA VICTORIA AND ALBERT
MUSEUM.



Una variante de este proceso de moldeo es el empleado con la *goma laca*. En este caso se parte de una pasta de moldeo obtenida por mezcla de la goma laca con fibras de madera y sus correspondientes tintes. Históricamente, esta pasta ha sido moldeada mediante la aplicación de alta temperatura; con esta finalidad, era presionada con rodillos calientes hasta convertirla en masa plástica. Finalmente, la masa se presionaba con un molde o matriz (PECK, 1854). Este proceso de fabricación siguió empleándose durante la segunda mitad del s. XIX, de modo que incluso en la fabricación de discos se partía de una matriz o molde en negativo del disco.

Otro de los principales plásticos semisintéticos termomoldeados es el *nitrato de celulosa*. Como se verá más adelante, los plásticos de nitrato de celulosa presentaban ciertos inconvenientes en cuanto a su moldeo con calor; concretamente, la temperatura a la que presentan comportamiento elástico es de aproximadamente 56°C (HORIE, 1994: 185), su reblandecimiento se produce dentro del intervalo de 80-90°C y fluye a 150°C (ROFF y SCOTT, 1971: 161). Según esto, aunque teóricamente son moldeables con calor (100°C), las temperaturas a las que deben ser sometidos pueden ser suficientes para provocar su degradación térmica. Por ello, y para facilitar su reblandecimiento, muchos objetos de nitrato de celulosa, si no la mayoría, fueron fabricados por termomoldeo a partir de una lámina. Como se verá a continuación, una variante de este sistema de moldeo era el soplado de los objetos de nitrato de celulosa huecos; esta técnica consistía en insuflar aire entre dos láminas que se encuentran sujetas entre las caras del molde. Algunos objetos huecos moldeados de este modo se rellenaron con algún tipo de carga para conferirle mayor peso.

Otro de los ejemplos más interesantes de termomoldeo era el empleado en la fabricación de los discos de vinilo, fabricados en PVC. Este proceso se llevaba a cabo de la siguiente manera: en primer lugar, se realizaba el proceso de mezcla del polímero; una vez concluido, ésta se introducía en una cámara térmica calentada por vapor y se obtenía una lámina por presión entre rodillos. Cuando aún estaba caliente, se cortaban las circunferencias de los discos y se dejaban enfriar. Estos discos podían ser almacenados, y en el momento indicado se volvían a ablandar con una mesa caliente de vapor y se presionaban con la prensa, dejando impresos los surcos de la grabación por termomoldeo (MITCHELL, 1993: 16).

Desde 1945 también el *poliestireno* y las hojas de *poli(metilmetacrilato)* han sido termomoldeados, pero en la actualidad por razones económicas se prefiere el

moldeo por inyección, exceptuando en aquéllos casos en los que sólo fueran necesarias pequeñas tiradas o para la elaboración de prototipos.

* * * * *

II.4.F. MOLDEO POR SOPLADO

Esta técnica fue desarrollada en los años 50 a partir del proceso anteriormente descrito para la producción de objetos huecos de *nitrato de celulosa* (MORGAN, 1991: 47). En este tipo de moldeo, se sitúa un cilindro o tubo de plástico caliente en el interior de un molde que, una vez cerrado, aprisiona los bordes del cilindro. En estas condiciones, se insufla aire comprimido que provoca el desplazamiento del plástico contra las paredes del molde (Fig. II.30) (SMITH, 1998: 346). Se utiliza en la manufactura de materiales termoplásticos, especialmente para la producción de botellas y otros objetos huecos.

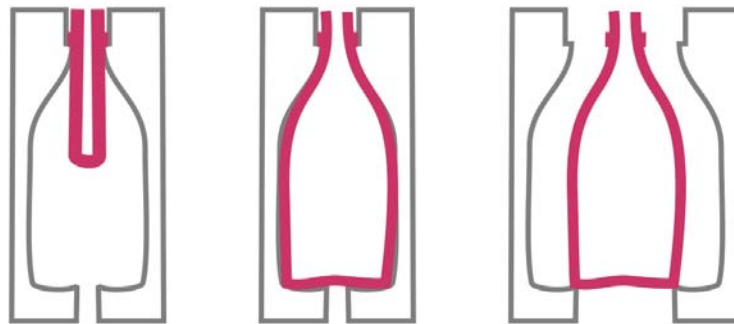


Fig. II.30. ESQUEMA GENERAL DE PROCESO DE MOLDEO POR SOPLADO

La primera aplicación del moldeo por soplado a la industria de los plásticos se realiza con caucho vulcanizado; así, se hace mención al mismo en las patentes presentadas por Hancock y Goodyear del año 1846. Concretamente, Hancock describe en su patente de 1846 la introducción de láminas enrolladas de caucho sin vulcanizar dentro de los moldes, los cuales eran inflados con aire o vapor y presionados de este modo hacia las paredes del molde, tomando así la forma antes de ser vulcanizados. Habitualmente, estos moldes presentaban paredes decoradas con diversos relieves (WHITE, 1995: 521).

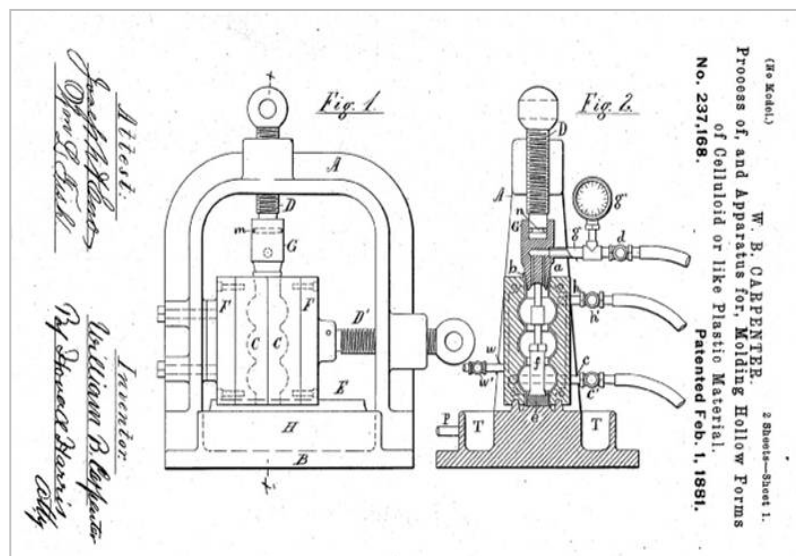
Ya en 1847, Charles Goodyear solicita una patente en la que se propone un sencillo procedimiento de moldeo por soplado para la manufactura del caucho vulcanizado empleando aire insuflado en moldes de hierro; mediante este método era posible manufacturar esferas y otros objetos huecos (GOODYEAR, 1848). Mediante el

mismo, unas hojas de caucho se disponían en forma tubular y se insertaban en un molde que se cerraba. Estas hojas, previamente calentadas, presentaban un comportamiento pegajoso, por lo que se adherían entre sí. Entonces, se aplicaba aire caliente en el corazón del molde (fabricado en hierro u otro metal que soportara alta temperatura), forzando a las láminas de caucho a tomar la forma del interior del molde.

Pero será en 1851, cuando Samuel T. Armstrong desarrolle también un procedimiento de soplado para su aplicación en el moldeo de *gutapercha* (WHITE, 1995: 523). Armstrong partía de un tubo de gutapercha que se cortaba en trozos o secciones, que se insertaban una por una en un molde abierto. Tras cerrar el molde, se inyectaba agua caliente en el centro del tubo; así la gutapercha se ablandaba y se hinchaba hasta tomar la forma del molde; la presión del agua se mantenía hasta que solidificaba. Este sistema permitía la fabricación de vasos, botellas, polveras u otros elementos decorados.

En cuanto a su aplicación a la industria del *nitrato de celulosa*, ya en 1881 se concederá una patente a William B. Carpenter en representación de la *Celluloid Manufacturing Company of Newark* (Fig. II.31). En este procedimiento, similar al anterior, también se partía de un tubo, siendo éste de una mezcla de nitrato de celulosa y alcanfor (CARPENTER, 1881). Se colocaba en un molde que se cerraba y posteriormente, mediante inyección de vapor o agua caliente, este tubo era inflado. La novedad aportada por Carpenter consistía en un sistema posterior de enfriamiento interno mediante la acción de un fluido frío.

FIG. II.31. PATENTE DE
W.B. CARPENTER
SOBRE EL MOLDEO POR
SOPLADO DE OBJETOS
DE NITRATO DE
CELULOSA. PATENTE
US 237,168. 1 DE
FEBRERO. 1881.



Mediante el moldeo por soplado se fabricaron multitud de figuritas de nitrato de celulosa con un tamaño aproximado de 7 a 13 cm, que se hicieron muy populares en Gran Bretaña. Algunos de los moldes modelo de las figuras más interesantes fueron tallados por alemanes expatriados, mientras que su fabricación se realizó en Leominster, Massachussets (BEAULAH, 1990).

* * * * *

II.4.G. MANUFACTURAMECÁNICA A PARTIR DE MATERIAL PREVIAMENTE PROCESADO

Ciertos plásticos, una vez procesados, pueden ser sometidos a un acabado mecánico final con la ayuda de la maquinaria apropiada. La fabricación mediante procesos mecánicos a partir de materiales de base o formas parcialmente moldeadas se convirtió una técnica muy popular gracias al moldeo de resinas *fenólicas* y *caseína*. Esto se debe, en gran medida, a que estos materiales no son muy adecuados por su propia naturaleza para las operaciones de moldeo directo, dada su alta contracción y distorsión. Otros materiales que se podían manufacturar de este modo han sido el cuerno, el *caucho vulcanizado*, el *acetato de celulosa* y el *poli(metil metacrilato)* (MORGAN, 1991:42-43).

En cuanto a la técnica de manufactura mecánica de los plásticos de caseína, hay que señalar que antes de la década de 1930 los botones fabricados con este material se obtenían mediante el troquelado de láminas, siendo esta operación previa a su baño en formaldehído (MORGAN, 1999: 44-50). Como ya se ha mencionado, los plásticos de caseína se fabricaban de este modo dado su deficiente comportamiento termoplástico, que sólo permitía conseguir leves deformaciones mediante tratamiento térmico o inmersión en agua caliente. En términos generales, se podría decir que se trabaja de modo similar a la madera; de este modo, se podían llevar a cabo operaciones como el pulido, el corte, etc.

En las últimas décadas, el sistema de procesado más empleado para la manufactura de plásticos de caseína ha sido el llamado “proceso en seco”, consistente en la precipitación de la caseína a partir de la leche desnatada por adición de la *renina* (un tipo de enzima segregada por el riñón). Según el proceso de fabricación empleado en la obtención del *Erinoid*⁵³ (Fig. II.32), una vez seca y molida⁵⁴, la caseína previamente precipitada se humedecía con una disolución acuosa que contenía las materias colorantes necesarias. Para favorecer la integración de estos aditivos, la

⁵³ Como se verá más adelante, la denominación comercial *Erinoid* responde a la fabricación de un plástico de caseína formaldehído que tuvo una gran aceptación. A este respecto, ver <http://www.caseino.internet-today.co.uk/> [último acceso: 26 de febrero de 2009]

⁵⁴ A finales del siglo XIX, la maquinaria que se empleaba para pulverizar o moler la caseína estaba en realidad diseñada para moler harina. Este tipo de maquinaria continuó empleándose durante décadas.

mezcla se trataba en una máquina de amasar como las empleadas en las industrias panificadoras. Una vez introducida esta masa en la tolva, se procedía a su procesamiento por extrusión, obteniéndose en forma de barras que aún se mantienen ligeramente flexibles (MORGAN, 1999: 44-50)⁵⁵. Además de la extrusión en barras, también se podía dar forma de láminas por compresión.

Tras cortar u obtener mecánicamente las piezas a partir de estos materiales en bloque, éstas se endurecerán mediante largos baños en una disolución acuosa de formaldehído. Los tiempos de permanencia en este baño de formaldehído⁵⁶ dependerán del grosor de la pieza; de este modo, un objeto con una sección aproximada de 25 mm podía llegar a requerir tiempos de inmersión en torno a los 10 meses. Finalmente y para facilitar el secado tras la inmersión en formaldehído, podía resultar necesario introducir las piezas en una maquina de centrifugado antes de su distribución.



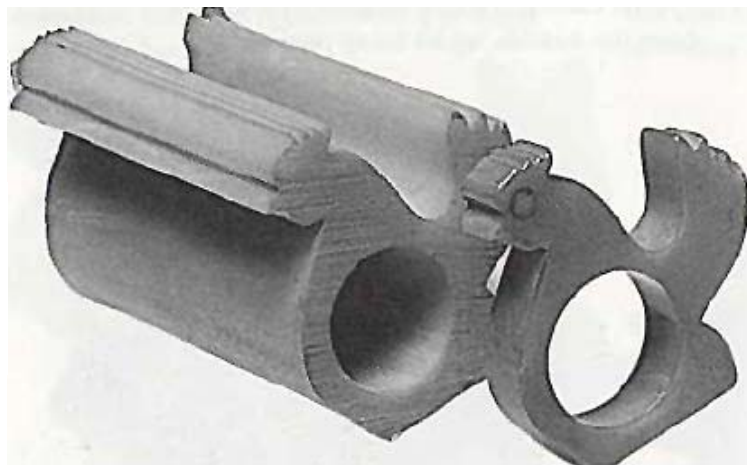
FIG. II.32.- PROCESO DE FABRICACIÓN DEL ERINOID: A) AMASADO DE LA CASEÍNA, B) EXTRUSIÓN DE LA MEZCLA DE CASEÍNA, C) INMERSIÓN EN FORMALDEHÍDO Y D) SECADO POR CENTRIFUGADO. CORTESÍA DE JOHN MORGAN.

⁵⁵ Esta técnica de extrusión era la empleada en la producción de agujas de tejer, habitualmente fabricadas con este tipo de plástico. El desarrollo de la tecnología de extrusión permitió obtener barras con aguadas o moteados en diversos tonos.

⁵⁶ Los botones de gran tamaño se sometían a este baño en cajas de zinc perforadas, mientras que los pequeños se metían en bolsas de lino, haciendo esta operación más manejable. Inevitablemente, el baño provocaba distorsiones en algunas piezas, por lo que en algunas ocasiones era necesario un aplanado en prensas. A este respecto, ver MORGAN, 1999.

Un ejemplo más reciente de este tipo de tratamiento mecánico es el llevado a cabo en la producción de algunos objetos de *fenol formaldehído*. Así, por ejemplo, ocurre en la fabricación de servilleteros que se hicieron muy populares en los hogares occidentales desde los años 30 (Fig. II.33).

FIG. II.33.- SERVILLETTERO DE
FENOLFORMALDEHIDO
(C. 1930). CORTADO
MECÁNICAMENTE A PARTIR
DEL MATERIAL EN BLOQUE



Para ello, primeramente se llevaba a cabo la polimerización del material en bloque, para lo cual el prepolímero se introducía en estado fluido en moldes de plomo hasta su completo curado, después estos bloques con determinadas formas podían ser cortados, pulidos y taladrados en frío, al modo de otros materiales tradicionales (HOLDSWORT, 1994).

* * * * *

II.4.H. CALANDRADO

El calandrado es un proceso de conformado, adaptado a partir de un sistema empleado por la industria papelera para la obtención de bobinas de papel. Consiste en hacer pasar el plástico en estado viscoelástico por una serie de rodillos calientes que giran en sentidos opuestos; de este modo, se produce una lámina continua (Fig. II.34). Normalmente, la finalidad de este tipo de moldeo es obtener láminas de espesor controlado. Parece que la primera referencia escrita sobre el término calandrado aparece en una descripción del siglo XVIII referida a un tratamiento aplicado a tejidos mediante la acción de rodillos (TITOW, 1984: 803). Sin embargo es ya a mediados del s. XIX cuando aparece la maquinaria de varios rodillos que, inicialmente, fue para el procesado del caucho.

FIG. II.34. ESQUEMA GENERAL DEL PROCESO DE
MOLDEO POR CALANDRADO.

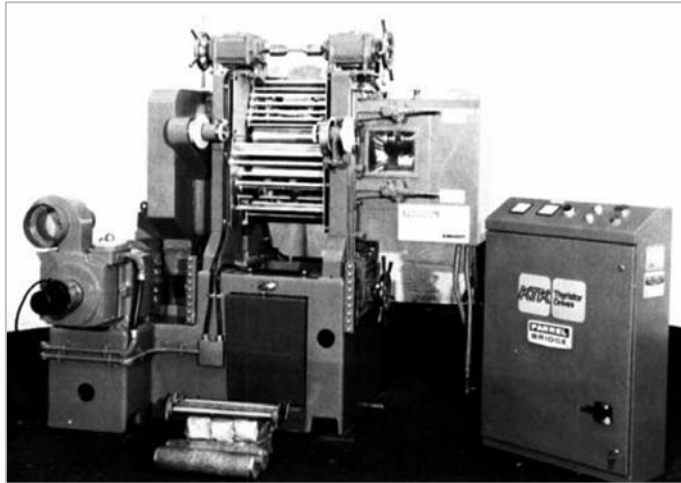


En este tipo de moldeo, uno u varios rodillos pueden estar grabados para dar una textura a la superficie resultante; también se controla el espesor final de la lámina modificando la distancia existente entre rodillos. Con este proceso se producen láminas que se utilizan como materia prima para otros procesos (por ej. manufactura mecánica o termomoldeo) y para la fabricación de productos de consumo tales como cortinas de baño, film de embalaje, bolsas e impermeables.

Este método de procesado exige la adquisición y mantenimiento de una maquinaria de alto coste, circunstancias que han limitado en gran medida su uso⁵⁷. Se emplea fundamentalmente en la producción de films a partir de termoplásticos (Fig. II.35), tales como el *acetato de celulosa* o el PVC. El proceso industrial de calandrado empleado en la fabricación de film de PVC puede ser estudiado de modo exhaustivo a partir de las aportaciones de Titow (TITOW, 1984: 803-847).

⁵⁷ Lokensgard afirma que los costes de repuesto de una línea de calandrado pueden llegar a superar la cantidad de un millón de euros. Ver LOKENSGARD, 2009, p. 192.

FIG. II.35. ANTIGUA MAQUINARIA
DE CALANDRADO EMPLEADA EN LA
FABRICACIÓN DE FILM DE PVC
PLASTIFICADO.
CORTESÍA M.V. TITOW.



En este tipo de moldeo es fundamental la fase previa de mezcla entre los aditivos y el polímero, así como su posterior calentamiento. En el caso del calandrado del PVC, es necesario premezclar el polímero, estabilizantes, cargas, plastificantes y demás aditivos, y hacer pasar la mezcla posteriormente por el mezclador Banbury⁵⁸ en la que se trata la masa durante 5 a 10 minutos a unas temperaturas comprendidas entre los 120-160°C. (ROSATO, 1997: 371)

* * * * *

⁵⁸ El mezclador Banbury es un tipo de mezclador para mezclas pesadas o trabajos de gran rendimiento, compuesto por dos rotores giratorios utilizados para la obtención de materiales pastosos. Se emplea fundamentalmente en la industria del plástico.

CAPÍTULO III

LAS ANTIGUAS PATENTES COMO FUENTE DE DOCUMENTACIÓN DE LOS PLÁSTICOS DE MOLDEO

CAPÍTULO III. LAS ANTIGUAS PATENTES COMO FUENTE DE
DOCUMENTACIÓN DE LOS PLÁSTICOS DE MOLDEO

III.1. INTRODUCCIÓN

Tal y como se verá en los siguientes capítulos, la consulta y estudio de antiguas patentes constituye una importante fuente de documentación para el estudio de la tecnología histórica de los materiales plásticos. La calidad de la información que contienen este tipo de documentos ha ido aumentando con el paso de los años, y resulta especialmente relevante en el caso de piezas de los siglos XIX y XX (GARCIA FDEZ.-VILLA.; SAN ANDRÉS, 2005[A]). Sin embargo, aún en la actualidad son algunas de las fuentes más desconocidas para los profesionales de la conservación del patrimonio artístico y cultural.

Muchos de los objetos considerados como bien cultural presentan una marca de patente; en estos casos, el estudio de la misma puede proporcionarnos datos de su inventor, fabricante e incluso, en ocasiones, del material con el que ha sido manufacturado (SAN ANDRÉS; GARCÍA FDEZ.-VILLA, 2008: 64-74). De este modo, la patente puede proporcionar datos muy interesantes sobre la naturaleza y dosificación de los componentes de cualquier pieza de plástico de los siglos XIX y XX (GARCÍA FDEZ.-VILLA; SAN ANDRÉS, 2005[B]), lo que a su vez servirá de ayuda para establecer los tratamientos de conservación y restauración más aconsejables para cada pieza.

Asimismo, el estudio de patentes puede contribuir a la correcta catalogación de una pieza, punto de partida para establecer las correctas estrategias de conservación preventiva. Así, si se desconoce la composición química del objeto pero se tienen datos sobre su fecha de datación, el estudio de su patente permitirá descartar cualquier material que no estuviera disponible en aquel momento y, además, servirá para hacer una primera aproximación a su posible composición. Por otro lado, en el caso una pieza de la que se conoce su composición química, pero se carece de información sobre su cronología, se podrá calcular aproximadamente la fecha a partir de la cual pudo ser manufacturada¹.

Los antecedentes de las patentes actuales surgen en la Edad Media y ya en el Renacimiento se promulgan las primeras leyes que rigen su concesión y los derechos que otorgan al inventor. A lo largo de los XVIII y XIX se establece en los distintos

¹ Existen excepciones a esta afirmación que serán tratadas en este capítulo.

países una normativa bastante similar a la que existe en la actualidad. La concesión de patentes está directamente relacionada con la situación económica de un país y, también, con la demanda del mercado. En este sentido, a lo largo del s. XIX y principios del XX, se conceden muchas patentes referidas a la fabricación de materiales artísticos y utillajes utilizados por los artistas.

Se puede establecer una relación entre la historia de las patentes y la introducción de nuevos materiales y diseños en nuestra forma de vida. La capacidad inventiva es inherente a la naturaleza humana y los primeros inventos datan de la prehistoria. Sin embargo, son escasos los miembros de una sociedad que poseen una capacidad inventiva suficientemente desarrollada; además, únicamente si el inventor tiene derecho a participar en las ganancias aportadas por su invención, seguirá trabajando para mejorarla o bien para desarrollar otras nuevas. Esta relación ya se puso de manifiesto en la época clásica, pero debieron transcurrir muchos siglos hasta que se estableció algún tipo de legislación al respecto (MAY, 2002).

La verdadera necesidad de proteger estos avances surgió en la baja Edad Media y, a lo largo del Renacimiento, aparecen las primeras leyes que regularizan la concesión de los llamados Privilegios de Invención. Pero el impulso más importante se produce con la desaparición de las monarquías absolutas y la entrada en vigor de los regímenes liberales. A medida que tienen lugar estos cambios surgen las correspondientes leyes de patentes en los distintos países.

Durante los s. XIX y XX se produce un desarrollo espectacular de nuevas tecnologías, diseños y materiales. La legislación de patentes incentivaba la capacidad inventiva de los científicos, ingenieros, empresarios y todas aquellas personas emprendedoras, capaces de plasmar sus ideas en forma de un producto o tecnología útil. No cabe duda de que este estímulo inventivo tuvo una gran repercusión en la sociedad de la época y, por supuesto, se ha seguido manteniendo. En la actualidad, gran parte de los objetos que forman parte de nuestra vida cotidiana o ámbito laboral están protegidos con algún tipo de patente de invención, patente de diseño o modelo de utilidad.

Como no podía ser de otra manera, esta situación también ha afectado al campo del arte y la cultura y, por tanto, quedan reflejados en las colecciones museísticas y tipología de las piezas que contienen. Igualmente, tiene una importante relación con los materiales y herramientas utilizadas por los artistas. Tal y como se ha

mencionado, la consulta de antiguas patentes permite acceder a diferentes tipos de información, tales como:

- A. Conocer el proceso de elaboración de una material o bien las modificaciones introducidas en el mismo.
- B. Establecer una fecha aproximada de su introducción en el mercado.
- C. Facilitar la datación de un determinado objeto. Esto será posible si se conoce la fecha de patente de los materiales con que está elaborado, o bien la asociada a su diseño.
- D. Establecer la nacionalidad de una patente.

Hay que señalar que la investigación de antiguas patentes no siempre resulta sencilla, ya que frecuentemente se encuentran dificultades en la localización de los documentos. Sin embargo, como se verá a lo largo de este capítulo, en la actualidad existen numerosas bases de datos que facilitan el acceso a este tipo de documentos.

Dentro del mundo científico y de la tecnología industrial, es sabido que las patentes constituyen una de las mayores fuentes de información técnica. Actualmente, cada año se solicitan más de un millón de patentes a nivel mundial; en la mayoría de los casos, son la primera publicación donde aparece esa información que, normalmente, no se publica en ningún otro medio. Este mismo razonamiento podríamos trasladarlo a los materiales y herramientas artísticos y a los diseños relacionados con la producción de todo tipo de piezas catalogadas como bien cultural.

Existen diferentes tipos de patentes:

- A. Patentes de invención: relativa a un producto o proceso productivo
- B. Patentes de diseño: relativa a las formas, patrones y color del producto
- C. Patentes de modelo de utilidad: relativa a la configuración, estructura o constitución de un objeto de la cual resulte alguna ventaja para su uso o fabricación. Se trata de una invención de menor rango que las patentes de invención.

Muchos sectores industriales basan su competitividad en la diferenciación de sus productos asociada a su forma o diseño industrial. Este término se refiere al conjunto de la forma y la función de un producto. Los diseños industriales son importantes en muchos campos, tales como: productos industriales, de moda o artesanales, de uso doméstico, de uso médico, de uso decorativo, relojes, joyería, y otros artículos de lujo. Evidentemente, todos los posibles objetos incluidos en cualquiera de estos campos, pueden llegar a formar parte de los fondos de ciertos Museos (textiles, etnográficos, ciencia y tecnología, artes decorativas, arte contemporáneo, etc.).

Dentro del marco legal, una patente confiere un derecho “negativo”; esto es, no otorga el derecho inmediato de producir el nuevo producto patentado y lanzarlo al mercado. Antes de llegar a esta posibilidad es necesario comprobar que el objeto de la invención cumple otros trámites legales, tales como que no perjudique a los propietarios de otras patentes. A todo lo anterior hay que añadir que su producción sea rentable económicamente. En realidad, solamente proporciona los derechos legales para impedir que otros copien o utilicen la invención. Por tanto, la existencia de una patente no va asociada necesariamente a la fabricación y comercialización de la invención.

Por otra parte, muchas invenciones no fueron patentadas. Las razones pudieron ser varias: ignorancia acerca del sistema de patentes, fallos en el proceso de solicitud o tramitación, así como la falta de recursos económicos (la concesión y el mantenimiento de los derechos de una patente lleva asociado unos gastos económicos)². Estas circunstancias son responsables de que ciertos productos no hayan sido patentados, a pesar de haber tenido una gran importancia comercial.

* * * * *

² Entre 1852 y 1883 el coste de obtención de una patente británica era de £25 y las tasas de renovación podían llegar a £150, lo cual suponía para aquella época un gran desembolso económico. Ver VAN DULKEN, 1999, p. 24.

III.2. ANTECEDENTES HISTÓRICOS DE LAS PATENTES DE INVENCIÓN

El término “patente” procede del latín “*literae patentes*” (carta abierta), denominación que identificaba las cartas reales marcadas con el sello real, y que eran concedidas por los monarcas medievales para otorgar derechos y privilegios. Las monarquías europeas entregaban estos monopolios bajo la condición de que las técnicas aplicadas se hicieran públicas.

Desde la época medieval hasta la actualidad, la terminología asociada a estos documentos ha experimentado ciertas modificaciones, si bien su finalidad se ha mantenido. En el s. XV se utilizaba la denominación de *privilegio de invención* o *privilegio real*; este término se asignaba a las prerrogativas concedidas por el Rey para explotar una idea o una invención. Eran otorgadas de manera arbitraria y consistían en una recompensa, tal como, por ejemplo: dinero en metálico, cargo en la administración o bien un sueldo para seguir inventando. Estos privilegios fueron concedidos en todos los países de Europa Occidental³.

El primer privilegio que se conoce data de 1416 y fue concedido por el Consejo de Venecia a Franciscus Petri; se trata de un monopolio de 50 años por el que únicamente él y sus herederos podían construir un determinado tipo de “Máquinas para majar y abatanar tejidos”. Poco después, en el año 1421 la República de Florencia concede al arquitecto e ingeniero Filippo Brunelleschi un privilegio por el que adquiere, durante 3 años, el monopolio para la fabricación de una ‘*Barcaza con grúa para el transporte de mármol*’.

El gran espíritu creativo que caracterizó a la época del Renacimiento en las ciudades-estado italianas, dio lugar a la concesión regular de privilegios; con el objetivo de normalizar esta situación, en 1474 se publica en Venecia la primera Ley que iba a regular estos privilegios.

En otros países europeos también se concedieron privilegios. La primera concesión otorgada en Gran Bretaña data de 1449; fue concedida por el rey Henry VI al holandés John Utyman por “*Un vidrio opaco para las ventanas de la capilla del Eton Collage*”. Durante 20 años pudo explotar el monopolio de su proceso de fabricación de

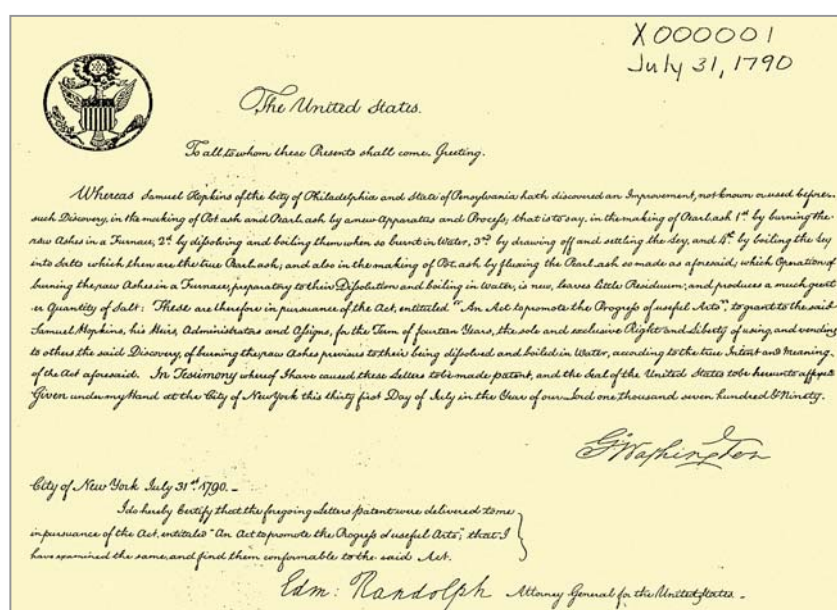
³ A este respecto, ver ARIAS PÉREZ-ILZARBE, E.: *Introducción a la Propiedad Industrial*, (Ponencias y escritos de la OEPM), disponible en www.oepm.es [último acceso: 5 Enero de 2008].

vidrieras. En España, el *privilegio de invención* más antiguo que se conoce está fechado el 18 de agosto de 1522, durante el reinado de Carlos I, y fue otorgado a Guillén Cabier por un “*Ingenio para que un navío de alto bordo pueda navegar en tiempo de calma*”. Esta concesión queda enmarcada dentro del Siglo de Oro español, época en la que se concedieron numerosos privilegios (GARCÍA TAPIA, 1990: 39-40). En Francia el primer privilegio fue concedido a Abel Fullon en 1551 por su creación de “caracteres tipográficos”.

El aumento en la concesión de privilegios dio lugar a la necesidad de su regularización. Poco a poco, en algunos países se va sistematizando el proceso y se promulgan las correspondientes leyes, cuya predecesora fue la ley veneciana de 1474. Así, en Inglaterra el 21 de Enero de 1624 se promulga el llamado *Statute of Monopolies* y en Francia se decreta la *Declaration du Roi concernant les Privilèges en Fair de Commerce* el 24 de diciembre de 1762.

En Norteamérica, las primeras patentes de invención fueron expedidas por los gobiernos coloniales en 1641, siguiendo la legislación inglesa. La primera ley de patentes de los EEUU se aprueba el 10 de Abril de 1790, y la primera patente es concedida a Samuel Hopkins (Fig. III.1) de Filadelfia el 31 de julio de 1790 por la patente bajo el título original “*Improvement in the making of Pot ash and Pearl ash by a new Apparatus and Process*”.

FIG. III.1. PRIMERA
PATENTE
ESTADOUNIDENSE,
CONCEDIDA A
SAMUEL HOPKINS
(FILADELFIA) EL 31
DE JULIO DE 1790



En España, ya durante el s. XIX se regula la concesión de los privilegios de invención y, además, se promulga la primera ley de patentes. Sin embargo, estos cambios estuvieron muy influenciados por los acontecimientos políticos que tuvieron lugar en el país a lo largo de dicho siglo. Durante el gobierno “afrancesado” de Bonaparte y en plena guerra de la independencia frente a la invasión napoleónica, se decreta la primera ley de patentes que data de 1811. Sin embargo, la vuelta a España del rey Fernando VII, retrasa este intento de modernización del Estado. En el período del gobierno liberal (1820-1823) se pretende dar un nuevo impulso, que es nuevamente frenado con el retorno de Fernando VII. Sin embargo, finalmente éste da la aprobación a un *Real decreto sobre privilegios de industria* que regula la normativa de concesión de “privilegios de invención y producción” y que se promulga el 27 de marzo de 1826. Este decreto estuvo en vigor hasta el 30 de julio de 1878 en que se vuelve a modificar la ley; a partir de ese momento se cambia el nombre de privilegios por el de patentes (SÁIZ GONZÁLEZ, 1999: 81-98; SÁIZ GONZÁLEZ, 2002).

* * * * *

III 3. PATENTES DE INVENCION: CONSIDERACIONES GENERALES

Una patente de invención o, simplemente, una patente, es un registro del derecho de propiedad de un invento o mejora tecnológica que protege a su inventor garantizando la exclusividad del mismo en cuanto a su manufactura, uso y venta. Se trata de un monopolio legal de acceso público, que protege invenciones durante un tiempo limitado (20 años) y dentro de un determinado ámbito territorial. Todos los países tienen su propia oficina de patentes, aunque también hay oficinas internacionales la Oficina Europea de Patentes⁴ (*European Patent Office*, más conocida como EPO) o de la Organización Mundial de Propiedad Intelectual (*World Intellectual Property Organization*, WIPO)⁵.

Con cierta frecuencia, una primera patente de ámbito nacional puede dar lugar a lo que se conoce como una familia de patentes, en la que se incluyen las patentes que el mismo solicitante puede hacer de esa misma invención a nivel internacional (Europea y PCT)⁶, así como en otros países extracomunitarios.

El texto de una patente comprende diferentes apartados; cada uno de ellos aporta un cierto tipo de información, que puede resultar de interés para el investigador. En las patentes actuales, estos apartados son los siguientes:

- Solicitante/s: puede ser el propio inventor o inventores, o bien la compañía o institución que ha llevado a cabo o promovido la invención
- Inventor/es: persona o personas que han llevado a cabo la invención
- Título: suele ser suficientemente claro y conciso. Su lectura informa directamente de la invención
- Resumen: recoge una breve explicación de lo que se ha patentado
- Descripción detallada de la invención: puede considerarse que es el cuerpo central de la patente. Contiene la información científica y técnica de la patente. Comprende a su vez varios apartados:

⁴ Disponible en internet en <http://www.european-patent-office.org/> [último acceso: 10 de Enero de 2009].

⁵ Disponible en internet en <http://www.wipo.int/portal/index.html.en>) [último acceso: 10 de Enero de 2009].

⁶ Las siglas PCT significan “*Patent Cooperation Treaty*”. Los países firmantes de este tratado pueden utilizar dicho sistema de patentes.

a) objeto de la invención.

b) antecedentes de la misma en la que se incluyen referencias bibliográficas y otras patentes que puedan tener relación, así como problemas técnicos solventados con la invención.

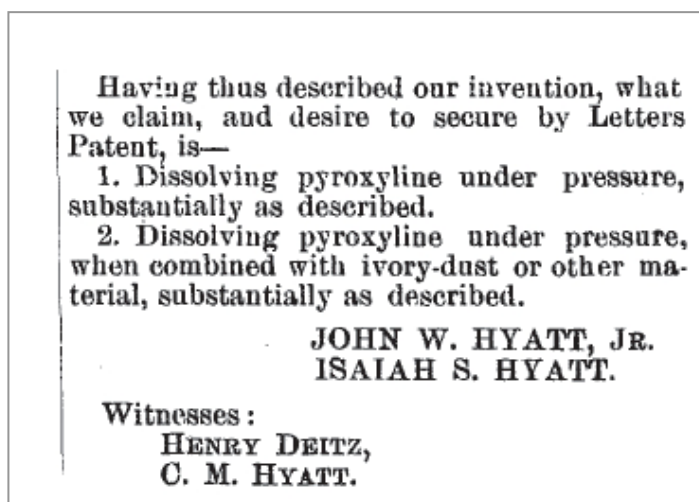
c) explicación detallada de la invención, es decir, mecanismo, funcionamiento, componentes, dosificación y todo tipo de cuestiones relacionadas con la misma.

d) descripción del contenido de los dibujos o esquemas.

e) exposición detallada de al menos un modo de aplicación de la invención.

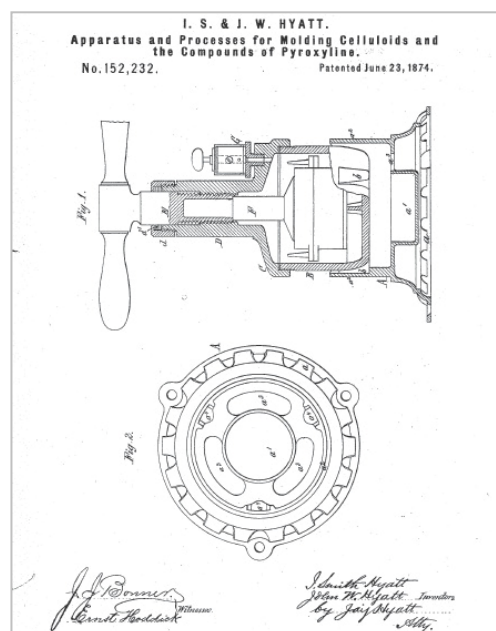
- Reivindicaciones: desde el punto de vista legal y de protección de la invención, es el apartado más importante de la patente. En ella se recogen, de manera pormenorizada todas aquellas cuestiones relacionadas con la invención, que son responsables de que lo que se patentará sea diferente a otros métodos, procesos, productos, aparatos, etc. (Fig. III.2).

FIG. III.2. EJEMPLO DE LAS REIVINDICACIONES DE J.W. HYATT EN LA PATENTE US 1,394 SOBRE LA OBTENCIÓN DEL NITRATO DE CELULOSA.



- Ilustraciones (dibujos o esquemas): sólo se incluyen si son necesarios (Fig. III.3).

FIG. III.3. ILUSTRACIONES
APORTADAS POR J.W.HYATT
EN LA PATENTE US 152,232.



Además de lo anterior, en la primera página de las patentes actuales aparecen una serie de fechas y numeraciones:

- Fecha de presentación de solicitud (6 dígitos) (yyymmdd)
- Fecha de publicación de la solicitud (6 dígitos) (yyymmdd)
- Fecha de publicación del folleto de solicitud: coincide con la anterior
- Fecha de la patente: fecha en la que finalmente la oficina de patentes ha reconocido la patente
- Número de publicación
- Número de solicitud

Cuando se trata de una patente solicitada en un determinado territorio, su nacionalidad se especifica mediante el código normalizado del país (dos dígitos); por ejemplo: Estados Unidos (US), Gran Bretaña (GB), España (ES), Italia (IT), Alemania (DE), Suiza⁷ (CH), Japón (JP), Francia (FR). Este código aparece asociado al número de patente. De igual manera las patentes europeas y PCT, llevan sus correspondientes dígitos: EP y WO respectivamente.

Dentro del contenido de un documento de patente actual, se encuentra el informe sobre el estado de la técnica (IET) en el que aparece reflejado el grado de

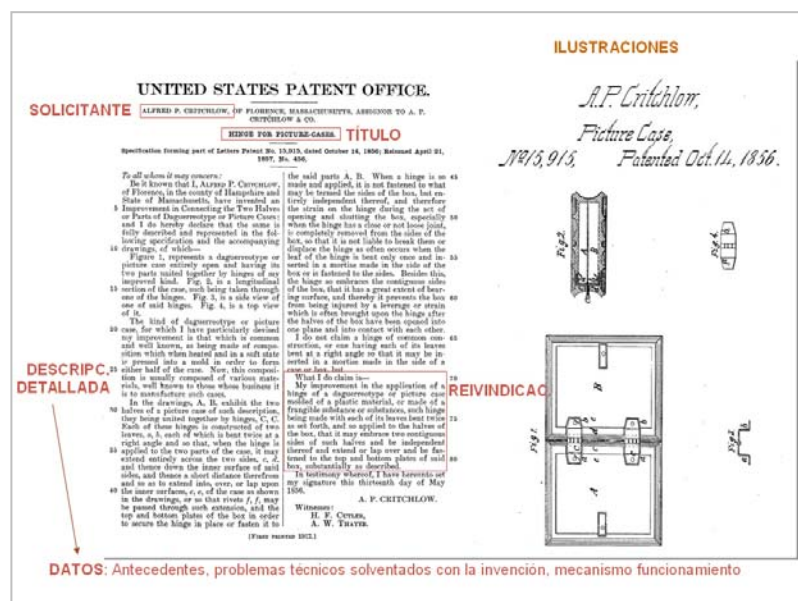
⁷ En las patentes antiguas CH se refiere a *Confederation Suisse*.

novedad de la invención. Este informe se elabora a partir de su estudio comparativo con otras patentes (nacionales y extranjeras) y con “literatura no patente”. También incluye la clasificación de la invención en su correspondiente sector técnico, de acuerdo a la Clasificación Internacional de Patentes (*Internacional Patent Classification, IPC*).

Cada uno de los apartados indicados, son de interés para el investigador. Por una parte, algunos de los datos que en ellos se recogen (solicitante, título, número de solicitud de patente) permiten acceder a patentes (antiguas o modernas) registradas en las oficinas de patentes de diferentes países. Por otra parte, la lectura de estos apartados, especialmente los que corresponden a la descripción detallada y las reivindicaciones, aportan una valiosa información sobre los avances y conocimientos tecnológicos y científicos de las diferentes épocas de la historia de la tecnología. A todo lo anterior, hay que añadir la información aportada por las patentes citadas en la memoria, y las mencionadas por el examinador en el informe sobre el estado de la técnica.

No obstante, hay que señalar que las antiguas patentes suelen ser más simples. Las primeras patentes no daban información sobre la forma en que funcionaba la invención; su única función era otorgar al solicitante los derechos de explotación. Gradualmente, la información técnica contenida en la patente fue adquiriendo importancia (Fig. III.4) (VAN DULKEN, 1999).

FIG.III.4. PATENTE DE A. CRICHLLOW (1856) SOBRE LA FABRICACIÓN DE MARCOS DE DAGUERROTÍPOS. EN ELLA SE SEÑALAN LOS PRINCIPALES APARTADOS DE UNA PATENTE ANTIGUA.



* * * * *

III. 4. PATENTES HISTÓRICAS

Como ya se ha indicado, uno de los datos que permite acceder a una patente de invención es su número de patente. Sin embargo, la normativa aplicada para asignar esta numeración ha ido variando a lo largo de la historia y, además, pueden existir ciertas variaciones en función del país que la ha otorgado. Por otra parte, hay que considerar que la legislación que regulaba su concesión ha estado más o menos avanzada en función del desarrollo tecnológico del país, el cual, a su vez, ha sido un factor determinante, en cuanto al número de patentes otorgadas. Asimismo, en el título de las primeras leyes que regularon su concesión, a veces, no se recogía el término de patente; tal es el caso de España, en donde durante mucho tiempo se utilizó la denominación de “privilegios de invención”.

Además de las cuestiones de tipo semántico, es muy importante tener en cuenta todas aquéllas relacionadas con el sistema de numeración empleado en los distintos países. Igualmente, hay que considerar las modificaciones que éste haya experimentado a lo largo de la historia; e incluso, puede ocurrir que durante una cierta época, las patentes de un determinado país carezcan de numeración. Esta información es de suma importancia, ya que uno de los sistemas de búsqueda de patentes (tanto modernas como antiguas) es el número de patente.

A continuación se explican las variaciones que, a este respecto, se han producido en Gran Bretaña, Estados Unidos y España.

Las antiguas patentes británicas registradas entre 1617 y 1852, originariamente carecían de numeración y, además, no fueron publicadas. Por tanto, las invenciones británicas de aquella época no tenían número de patente, aunque sí podían presentar inscripciones con la palabra “patent” seguida del nombre del inventor o solicitante. Con la modernización de la ley de patentes de 1852, las 14.359 patentes británicas otorgadas hasta aquel momento fueron numeradas consecutivamente, siguiendo el formato no/año (ej.: nº1/1617; nº.425/1720). Este formato se mantuvo hasta el número 14.359 (nº14.359/1852), y estas patentes fueron publicadas durante la década de 1850. En 1852 se introdujo un nuevo sistema en el que la numeración se iniciaba cada año en uno. Las patentes de aquella época comenzaron a incluir ciertas especificaciones relacionadas con la descripción de la invención. En 1916 se produce un nuevo cambio consistente en introducir la numeración continua. Este sistema se inició con el

número 100.001, y continuó consecutivamente (100.002, 100.003, etc.) a lo largo de los años siguientes. En el año 1979 se introdujo una nueva secuencia que comenzaba con 2.000.001 (VAN DULKEN, 1999: 97-110).

Como ya se ha indicado, la primera patente estadounidense data del 13 de julio de 1790. Entre 1790 y 1836, las patentes no fueron numeradas, pero sí especificaban el propietario y la fecha. La primera patente numerada fue otorgada el 13 de julio de 1836; esta numeración se inicia en el número uno y continua de forma consecutiva. Desde 1790 los EEUU han concedido más de 6,5 millones de patentes.

En lo que respecta a España, existen privilegios de invención desde el s. XVI, pero es en el s. XIX cuando se promulgan las leyes que establecen las normas generales de concesión y se centraliza su registro. La colección de privilegios se extiende desde el 27 de marzo de 1826 hasta el 30 de julio de 1878. Son expedientes administrativos con memorias descriptivas, ordenadas en una serie numérica que comienza en el número uno y finaliza en el 5.909. Hay que señalar que se cometieron algunos errores en la secuencia de numeración (p. ej. se pasó del 3.099 al 4.000); por esta razón, el número total de expedientes de aquella época es de 5.015. A partir del 31 de julio de 1878, tras la promulgación de una nueva ley, se cambia el nombre de privilegios por el de patentes y se modifica el sistema de numeración. Con este cambio, el que habría sido el privilegio 5.010 pasa a ser la patente Nº 1. A partir de 1878 se produce un importante aumento del número de patentes; entre 1878 y 1920 se conceden 30.973 patentes. Entre 1903 y 1923 (reinado de Alfonso XIII) se otorgan 57.873 patentes y desde 1923 y hasta 1929 (dictadura de Primo de Rivera) el número es de 24.954 patentes.

Según lo recogido en los párrafos anteriores, si se conoce el número de patente y la fecha probable de invención o fabricación, esto datos puede ser una pista para establecer la nacionalidad de la patente. Así, un número de patente del orden de 100.001 y, por ejemplo, fechada c. 1870 sería de Estados Unidos; pero si resultara ser c. 1916 sería de Gran Bretaña; si c. 1873 de Francia; y si c. 1898 de Alemania.

* * * * *

III.5. SISTEMAS DE BÚSQUEDA Y RECUPERACIÓN DE PATENTES

Las oficinas de patentes de los diferentes países industrializados tienen su propia página web, a través de la cual se pueden consultar las patentes modernas. Recientemente, muchas de estas oficinas han llevado a cabo una laboriosa tarea de investigación relacionada con la catalogación y conservación de patentes antiguas. En muchos casos, este trabajo ha permitido crear un archivo de patentes históricas, que a día de hoy es accesible a través de internet.

Una de las redes más importantes es *esp@cenet*⁸ (Fig. III.5). Se trata de un servicio creado en 1998 a iniciativa de la EPO y en colaboración con las Oficinas Nacionales de los Estados que la integran que, a su vez, son miembros de la (WIPO) y de la Comisión Europea (DGXIII). Permite realizar una búsqueda mundial de invenciones, el servicio es gratuito y da acceso a más de 50 millones de documentos. Esta red recoge las patentes de la Oficina de Patentes Europea (EPO) y de la Oficina Mundial de Propiedad Intelectual (WIPO), así como de otros muchos países (más de 60) como Japón (JP), EEUU (US), Gran Bretaña (GB), Francia (FR), entre otros. Desgraciadamente, sólo algunas patentes británicas anteriores a 1920 están disponibles en Internet.

FIG. III.5. VISTA DE LA PÁGINA DE BÚSQUEDA DE PATENTES ESP@CENET

⁸ El sitio web está disponible en la dirección en <http://ep.espacenet.com> [última consulta 13 de Febrero de 2010].

Otra forma de abordar la investigación sobre patentes británicas es a través de la *British Library*⁹; para ello es necesario aportar datos suficientemente precisos sobre el tema de la investigación. Esta biblioteca archiva antiguas patentes otorgadas a partir de 1617. Si la búsqueda es más compleja, hay disponible para los investigadores un servicio especial de búsqueda¹⁰. Si se conocen el número y año de patente, se pueden conseguir copias de las patentes solicitadas a través de la *British Library Document Supply Centre* (BLDSC)¹¹, o a través de *The Leeds Patent Information Unit*¹² que permite recuperar patentes partiendo de otros datos relevantes, por ejemplo, autor/año.

Las patentes americanas son accesibles vía Internet a través de la Oficina de Patentes y Marcas Estadounidense (*United States Patent and Trademark Office*, más conocida como USPTO)¹³, cuya base de datos permite acceder a las patentes concedidas desde 1790 hasta la actualidad (Fig. III.6). Las patentes que corresponden al período entre 1790 y 1975, únicamente son recuperables a través de su número de patente o su clasificación y sólo están disponibles en formato de imagen. En el caso de aquéllas patentes registradas entre 1790 y 1836 que carezcan de número, se puede realizar la búsqueda introduciendo una X en el campo correspondiente al número. Hay que señalar que muchas de estas antiguas patentes todavía no están disponibles para su consulta online. Sin embargo todas las registradas a partir del año 1976 sí lo están en texto completo y pueden localizarse atendiendo a multitud de campos, tales como el título, el número, la fecha de aplicación o el nombre del inventor.

Recientemente, la empresa norteamericana Google ha desarrollado un novedoso motor de búsqueda especializado en patentes llamado Google Patents¹⁴; mediante esta nueva herramienta se hace posible la búsqueda de patentes procedentes

⁹ El sitio web sobre patentes de esta institución está disponible en la dirección <http://www.bl.uk/reshelp/findhelprestype/patents/patents/index.html> [última consulta 12 de Enero de 2010].

¹⁰ Para acceder a este servicio, contactar con la dirección de correo electrónico research@bl.uk.

¹² Este servicio está disponible en <http://www.leeds.ac.uk/library> o a través del correo electrónico libdocs@leeds.ac.uk [último acceso 12 de Enero de 2010].

¹³ Dirección web <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm> [último acceso 12 de Enero de 2010].

¹⁴ Disponible en la dirección de Internet <http://www.google.com/patents> [última consulta 12 de Enero de 2010].

de la Oficina de Patentes y Marcas norteamericana (USPTO), por lo que la búsqueda se realiza aproximadamente entre 7 millones de patentes¹⁵ (Fig. III.7). Para tal fin, se emplea un sistema denominado OCR (*Optical Character Recognition*) que permite ampliar las opciones de búsqueda de las patentes proporcionadas por la USPTO, ya que traslada a modo de texto las grafías reconocidas a través de este sistema de imagen¹⁶.

FIG. III.6. VISTA DE
LA PÁGINA DE
BÚSQUEDA DE
PATENTES DE LA
USPTO DISPONIBLE
EN INTERNET

Field Code	Field Name	Field Code	Field Name
PN	Patent Number	IN	Inventor Name
ISD	Issue Date	IC	Inventor City
TTL	Title	IS	Inventor State
ABST	Abstract	ICN	Inventor Country
ACLM	Claim(s)	LEP	Attorney or Agent
SPEC	Description/Specification	AN	Assignee Name

FIG. III.7. VISTA DE
LA PÁGINA DE
PATENTES DEL
MOTOR DE BÚSQUEDA
GOOGLE DISPONIBLE
EN INTERNET

¹⁵ Existen previsiones de que en un futuro este motor de búsqueda llegue a incluir otras patentes internacionales.

¹⁶ Al tratarse de una nueva tecnología, todavía existen ciertos errores en la traslación de las antiguas grafías a caracteres de texto: así, en la patente, US 942,809, el nombre del inventor “Baekeland” aparece transcrito como “LEO EL BASKET”, por lo que no se podría obtener una búsqueda correcta si se introdujera tan sólo el nombre del inventor/solicitante en el campo correspondiente.

No obstante, la búsqueda por campos de este tipo de patentes, introduciendo: título, palabras clave, etc. no siempre es sencilla; así para localizar las primeras composiciones plásticas de nitrato de celulosa no bastaría con buscar *nitrocellulose* o *cellulose nitrate*, ya que en los títulos de las patentes antiguas relacionadas con este material, aparece nombrado con multitud de denominaciones como, por ejemplo, *parkesine*, *xylodine*, *molding composition*, *solid collodion* o *celluloid*. Se hace necesario, por tanto, conocer los términos empleados en la época de la que proceden las patentes, para obtener una búsqueda verdaderamente significativa.

En España la consulta de patentes se realiza a través de la Oficina Española de Patentes y Marcas (OEPM)¹⁷. Contiene documentos en formato PDF (*Portable Document Format*) de España, Europa e Iberoamérica. Además, a partir de su sitio web se puede acceder a otras páginas. El acceso a la base de datos de invenciones en idioma español se hace a través del vínculo cibepatn@t, que permite el acceso a dos bases de datos: *oeimpat* y *latipat*. La primera (*oeimpat*) contiene los datos bibliográficos de documentos de patentes y modelos de utilidad tramitados por el estatuto de la propiedad industrial y por la nueva ley de patentes de 20 de marzo de 1986. Su cobertura también abarca patentes europeas solicitadas vía PCT que designen a España y que, además, generan un documento en español. Los campos de búsqueda son: número de solicitud, número de publicación, número de prioridad, fechas, solicitantes e inventor. La base de datos *latipat* contiene los datos bibliográficos de patentes y modelos de 18 países iberoamericanos. Los campos de búsqueda son: título y resumen, clasificación internacional de patentes, solicitante e inventor, número de prioridad, número de solicitud y número de publicación, y fecha de patente.

La OEPM conserva un importante volumen de patentes históricas que ha permanecido inédita hasta 1990. A principios esa década, se llevó a cabo un importante trabajo de investigación fruto de la colaboración entre la Universidad Autónoma de Madrid (UAM) y la OEPM. Este trabajo ha dado lugar a la creación de una base de datos sobre privilegios de invención e introducción constituida por 5.015 registros, que abarcan desde 27 de marzo de 1826 hasta 31 de julio de 1878. Esta base de datos se encuentra integrada dentro de otra base de datos más amplia, la base de datos del Archivo Histórico¹⁸ que, a su vez, abarca tres sub-bases: privilegios (1826 – 1878), patentes (1878 – 1929), patentes (1930 – 1966). En cualquiera de estas sub-bases, la búsqueda se puede realizar por diferentes campos: número de expediente,

¹⁷ Este servicio está disponible a través de la web www.oepm.es [último acceso 12 de Enero de 2010].

¹⁸ Disponible en la dirección web <http://historico.oepm.es/archivohistorico/>.

cualquier palabra contenida en el título del privilegio o patente, fecha de solicitud, cualquier palabra contenida en el título de la concesión o en el nombre del solicitante, así como por el índice de materias establecido por la Clasificación Internacional de Patentes (CIP).

Dentro del total de registros incluidos en la base de datos de privilegios, un número importante se refieren a procedimientos de fabricación o utilización de: colorantes, pigmentos, pinturas, pulimentos, resinas naturales, adhesivos, barnices y tintas, junto con composiciones de revestimientos o métodos de tratamiento de diversos materiales. Siguiendo la clasificación establecida por la IPC, estos privilegios están incluidos dentro del grupo C09. Otros grupos de privilegios de interés son D06P que incluye los relacionados con los métodos de tinte o impresión de textiles; B44 que se refiere a las artes decorativas, B68 a la guarnicionería y tapicería; C14 al curtido de pieles y D a los textiles y papeles (HIDALGO BRINQUIS y SÁIZ GONZÁLEZ, 1996; SÁIZ e HIDALGO, 1996).

Las patentes y privilegios que constituyen la base de datos del Archivo Histórico de la OEPM, se pueden examinar en la propia oficina de patentes y las consultas se pueden hacer a través de una dirección correo electrónico¹⁹.

Además de la información contenida en las páginas web de las oficinas de patentes de los diferentes países, hay otras bases de datos que son de interés para los investigadores. Una de las más importantes es la *Derwent Innovations Index*, a la que se tiene acceso a través de la Web of Knowledge (WOK)²⁰, página accesible a todas las instituciones públicas de investigación. Se trata de la mejor base de datos comercial de patentes, contiene los títulos y resúmenes de patentes, desde 1980 hasta la actualidad. Otras fuentes de información sobre patentes son la OMPI²¹ y la EPO²².

* * * * *

¹⁹ La dirección de correo electrónico de consulta es historico@oepm.es.

²⁰ Sitio web disponible a través de la dirección www.acesowok.fcyt.es.

²¹ Sitio web disponible a través de la dirección <http://www.wipo.int/patentscope/es/>.

²² Sitio web disponible a través de la dirección <http://www.europen-patent-office.org/index.en.php>.

III.6. LIMITACIONES DE LA INVESTIGACIÓN DE PATENTES

La investigación de patentes puede aportar datos muy interesantes sobre una determinada pieza; sin embargo, la información que éstas contienen debe ser contrastada con otras fuentes de documentación, como son: los archivos de los fabricantes, los dosieres de registro, los catálogos de producto u otras fuentes primarias. También hay que tener en consideración que en algunos casos, las patentes pueden contener datos equívocos o ambiguos, que pudieron ser introducidos intencionadamente como elemento de despiste para la competencia.

Por otra parte, la correcta identificación y datación de un objeto a partir de su marca de patente puede verse dificultada por varias razones. En primer lugar, es posible que ésta no contenga la suficiente información como para ser correctamente interpretada y localizada. También puede ocurrir que la patente a la que corresponde nunca fuera finalmente publicada.

En este sentido, hay que mencionar la diversidad de modos en los que puede aparecer la marca de patente sobre un objeto. Por ejemplo, en el caso de las patentes británicas nunca se ha establecido una normativa al respecto. Entre las diferentes posibilidades, nos podemos encontrar el nombre del inventor o el de la compañía seguido del número de patente, o bien siglas como BP (British Patent) o PAT (Patent) seguidas del número de patente. En cuanto a la fecha que pueda figurar, ésta puede corresponder a la de concesión o a la de solicitud de la patente. En ciertos casos la marca de patente hace imposible su identificación; así ocurre cuando la inscripción es *“patent pending”*, *“patent applied for”* (Fig. III.8) o *“patented”*.



FIG. III.8. EJEMPLOS DE MARCAS DE PATENTE. IZQ. “PATENT APPLIED FOR”, A LA DER. “PATENT PENDING”.

En estos casos la investigación sólo se podrá llevar a cabo si conocemos el fabricante y si, además, éste ha sido el solicitante de la misma. Muchas otras veces, el fabricante y el inventor no coinciden, por lo que la aparición de un nombre no implica que éste fuera el inventor. En ocasiones, también puede suceder que un objeto presente un número de patente que corresponda a una solicitud, la cual no llegara a ser finalmente concedida.

También pueden producirse confusiones entre los números de patente, los diseños registrados y los números de producción; es decir, la aparición de un número en el objeto no corresponde necesariamente a un número de patente. A todo esto, se suma el hecho de que algunas posibles marcas de patentes pueden responder a un uso fraudulento, y se emplearon simplemente para desanimar a los competidores.

* * * * *

III.7. ESTUDIO DE ANTIGUAS PATENTES DE PLÁSTICOS DE MOLDEO HASTA 1945

III.7.1. CONSIDERACIONES GENERALES Y EJEMPLOS PRÁCTICOS

La aplicación del estudio de patentes a la investigación de la historia de los plásticos de moldeo, toma como punto de partida las patentes registradas a finales del siglo XVIII, concretamente las referidas a plásticos naturales. Sin embargo, son las registradas en los siglos XIX y XX las que adquieren verdadero interés y complejidad, ya que abarcan una gran variedad de materiales plásticos. Como se verá en los siguientes capítulos, el empleo de los plásticos de moldeo naturales desde la Antigüedad, es responsable de que muchas cuestiones relacionadas con este tipo de aplicaciones no hayan sido consideradas como objeto de patente. Tal es el caso de materiales como el Carey o el caucho sin vulcanizar, que aparecen mencionados en muchas patentes relacionadas con la fabricación o diseño de objetos, en las que, sin embargo, no se detalla su proceso de moldeo, al ser considerado como “ampliamente conocido”²³ y, por tanto, imposible de ser presentado como un hecho novedoso.

No ocurre lo mismo en el caso de los plásticos semi-sintéticos y sintéticos, en torno a los que existen multitud de patentes. Las primeras patentes de materiales semi-sintéticos fueron registradas, principalmente, en los EEUU y Gran Bretaña en el siglo XIX y fueron solicitadas por sus verdaderos inventores a título personal. Sin embargo, la obtención de los materiales sintéticos, pertenecientes ya a la “era del plástico”, fueron el resultado de laboriosas investigaciones llevadas a cabo por grandes compañías (ej. ICI, Du Pont) por lo que fueron ellas las que reclamaron y registraron dichas patentes. Durante esta época, el proceso de patente va mejorando progresivamente y es cada vez más relevante dentro de los programas de productividad de las empresas, dado que su concesión permitía una exclusividad en cuanto al procesado y comercialización del plástico.

Hay que señalar que en algunos casos, como el del nitrato de celulosa, la euforia que produjo las nuevas posibilidades que ofrecía este material, provocó la aparición de innumerables patentes relacionadas con cada posible uso del plástico²⁴. Ejemplo de ello es que en tan sólo 6 años (1874-1880) se registraron en EEUU más de 100 patentes relacionadas con la fabricación de objetos de celuloide, por ejemplo, en

²³ Así, en multitud de patentes aparecen los términos “*well known*” en referencia al moldeo de materiales plásticos de origen natural.

²⁴ A este respecto pueden consultarse patentes como las de Ray (1865) o Pierson (1867).

referencia a sus diferentes procesos de moldeo, nuevas aplicaciones o nuevas composiciones para usos concretos (Tabla III.1).

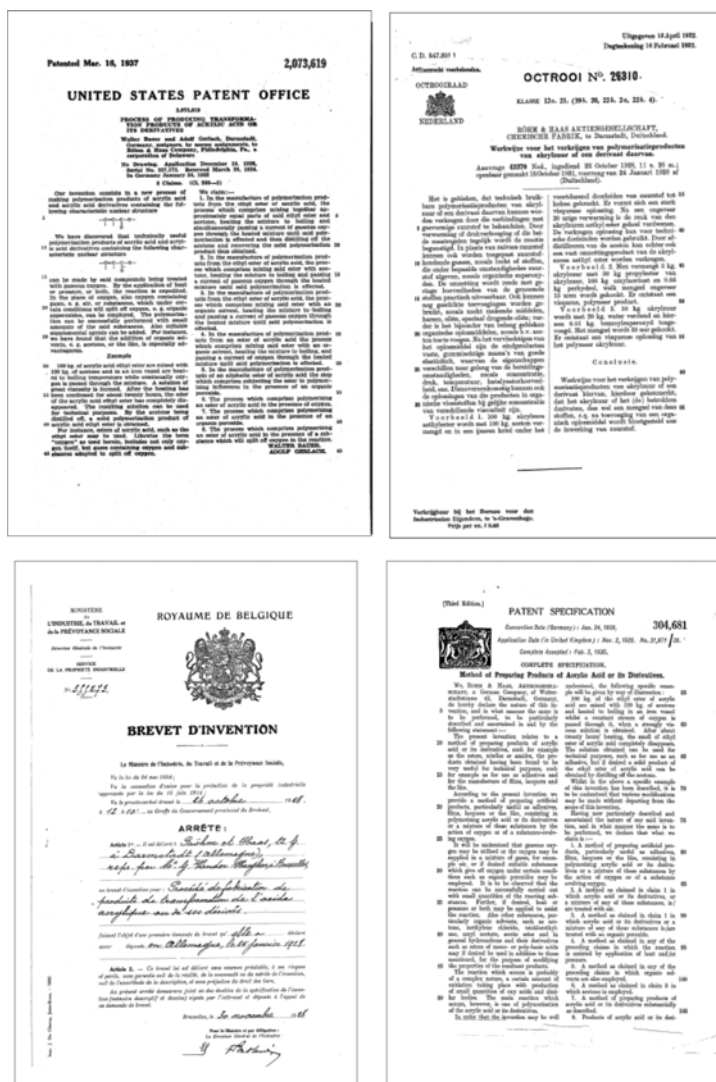
TABLA III.1. EJEMPLOS DE DIFERENTES PATENTES SOBRE PROCESOS DE MOLDEO, FORMULACIONES O APLICACIONES DEL NITRATO DE CELULOSA (1874-1879)

<i>PROCESS AND APPARATUS FOR SOFTENING AND MOLDING</i>	Hunt, R. F.	Oct 9, 1874	USP 162,752
<i>IMPROVEMENT IN THE MANUFACTURE OF CELLULOID</i>	John W. Hyatt and I.S. Hyatt	Oct 13, 1874	USP 156,353
<i>IMPROVEMENT IN PROCESSES FOR MOLDING CELLULOID DENTAL PLATES.</i>	Robie, J.	En 2, 1876	USP 179,667
<i>IMPROVEMENT IN THE MANUFACTURE OF COMBS FROM CELLULOID</i>	Hyatt, J. W.	Feb 5, 1878	USP 199,909
<i>IMPROVEMENT IN CELLULOID COLLARS AND CUFFS</i>	Kanouse, Ch. O.; Sanborn, A.	Nov 26, 1878	USP 220,386
<i>IMPROVEMENT IN NECK-TIES OR BOWS OF CELLULOID</i>	Halsey, W. H.	Mar 3, 1879	USP 218,019
<i>IMPROVEMENT IN METHODS OF DRYING CELLULOID</i>	Edson, J. B.	Sept 2, 1879	USP 219,235
<i>IMPROVEMENT IN CELLULOID LININGS FOR ICE-PITCHERS AND VESSELS OF A SIMILAR NATURE</i>	Leffeets, M. O.	Sept 2, 1879	USP 219,279
<i>IMPROVEMENT IN PROCESSES OF MANUFACTURING CELLULOID COLLARS AND CUFFS</i>	Sanborn, A. A.	Nov 25, 1879	USP 221,977
<i>IMPROVEMENT IN MOLDING HANDLES OF CELLULOID AND SIMILAR MATERIALS ON CUTLERY AND OTHER ARTICLES.</i>	Seals, L. S.; Thomas, P.	Dic 2, 1879	USP 222,229
<i>IMPROVEMENT IN APPARATUS FOR TREATING CELLULOID BASES FOR ARTIFICIAL TEETH</i>	Dobbins, L. D.	Dic 16, 1879	USP 222,678

Como ya se ha mencionado anteriormente, los derechos obtenidos por el registro de una patente están restringidos territorialmente. Así, por ejemplo, cuando se desarrollaron los primeros plásticos de moldeo semi-sintéticos, una patente registrada en EEUU no otorgaba ningún derecho sobre la producción de este mismo material en Gran Bretaña. Conscientes de la importancia de esta restricción territorial, los

inventores o compañías debían presentar diferentes solicitudes en los correspondientes países. Así, la patente británica sobre el proceso de obtención del *poli(metil metacrilato)* presentada por Röhm and Hass bajo el título “*Method of preparing products of acrylic acid or its derivatives*”²⁵ se solicitará el día 2 de Noviembre de 1928. Más de un mes después, el 19 de Diciembre, se solicitará en EEUU²⁶. Posteriormente proseguirá su proceso de solicitud en los diferentes países. Así, se registrará en Bélgica bajo el título ‘*Procédé de fabrication de produits de transformation de l’acide acrylique ou de ses dérivés*’²⁷, se presentará otra equivalente en Francia²⁸ (con el mismo título que la patente belga) y otra en Holanda²⁹ (Fig. III.9).

FIG. III.9. EJEMPLO DE LA MISMA PATENTE SOBRE LA OBTENCIÓN DEL PMMA SOLICITADA EN EEUU, HOLANDA, BÉLGICA Y GRAN BRETAÑA



²⁵ Corresponde a la patente BP 304,681, recogida tanto en las tablas como en los Anexos.

²⁶ Corresponde a la patente US 304,681.

²⁷ Corresponde a la patente BE 355,273.

²⁸ Corresponde a la patente FR 663,711.

²⁹ Corresponde a la patente NL 26,310.

La aparición de la fecha de patente sobre un material o artefacto indica la fecha en la que fue registrada; esta fecha generalmente no corresponde con la de su primera producción industrial que, normalmente, se produce unos años después. No obstante, existen casos excepcionales en los que se han fabricado objetos antes de su fecha de patente. Así, en el ámbito militar, se obtuvieron polímeros que fueron usados años antes de que fueran patentados y comercializados. De igual forma, las patentes relacionadas con los artefactos desarrollados con fines militares, pudieron sufrir retraso en su publicación o, incluso, nunca llegar a ser publicadas, tal y como ocurrió de modo especial en el periodo comprendido entre las dos guerras mundiales (VAN DULKEN, 1999: 39). Otra excepción a mencionar fueron las primeras muestras de caucho vulcanizado producidas por Goodyear, que fueron manufacturadas antes de la fecha de patente. No obstante, a medida que fue creciendo la importancia industrial de este tipo de materiales, los inventores fueron siendo cada vez más conscientes de la necesidad de patentarlos antes de iniciar su producción a nivel industrial.

Al margen de estas excepciones, la fecha de patente ayuda a situar el objeto en un punto cronológico, y generalmente, nos da la posibilidad de conocer la fecha antes de la cual el material no ha podido ser manufacturado (WOHLER, 1998)

Muchos materiales y objetos fabricados con plásticos semi-sintéticos no llegaron a ser patentados debido a multitud de razones, tales como: fallos en los procesos de solicitud, ignorancia acerca del sistema de patente o, simplemente, falta de recursos económicos. Entre 1852 y 1883, el coste de obtención de una patente británica era de £25 y las tasas de renovación podían llegar a los £150, lo que suponía para el momento un gran desembolso económico (VAN DULKEN 1999: 24).

Muchos objetos de aquella época pueden presentar una inscripción relacionada con su fecha de patente. A partir de esta información es posible hacer una primera aproximación para su datación. Con esta finalidad, se pueden consultar las correspondientes tablas año/número de patente que proporcionan las diferentes oficinas de cada país. No obstante, y debido a la posibilidad de confusión en la inscripción encontrada, es aconsejable verificar este dato consultando la patente original y comprobando, de este modo, el contenido de la misma.

La investigación de la patente de un objeto no sólo puede proporcionar datos sobre su fecha de patente, sino que también informa sobre el inventor e incluso sobre el material con el que ha sido fabricado. Como ejemplo de esta última situación, supongamos el caso de un objeto de uso decorativo y origen americano; concretamente se trata de una caja en cuya base figura el número de patente 505,462. Acudiendo a la base de datos on-line de la oficina de patentes y marcas norteamericana (<http://www.uspto.gov/>) podemos localizar la patente original. Se trata de la patente del año 1893, “Manufacture of Celluloid Boxes”, propiedad de A. Hafely y J. Redlefsen (Fig. III.10). En ella se describe detalladamente el diseño del objeto y su proceso de moldeo con *nitrato de celulosa*. Por tanto, mediante el estudio de esta patente, se puede saber que la caja objeto de estudio responde a un sistema de fabricación del año 1893 y está elaborada en el mencionado material.

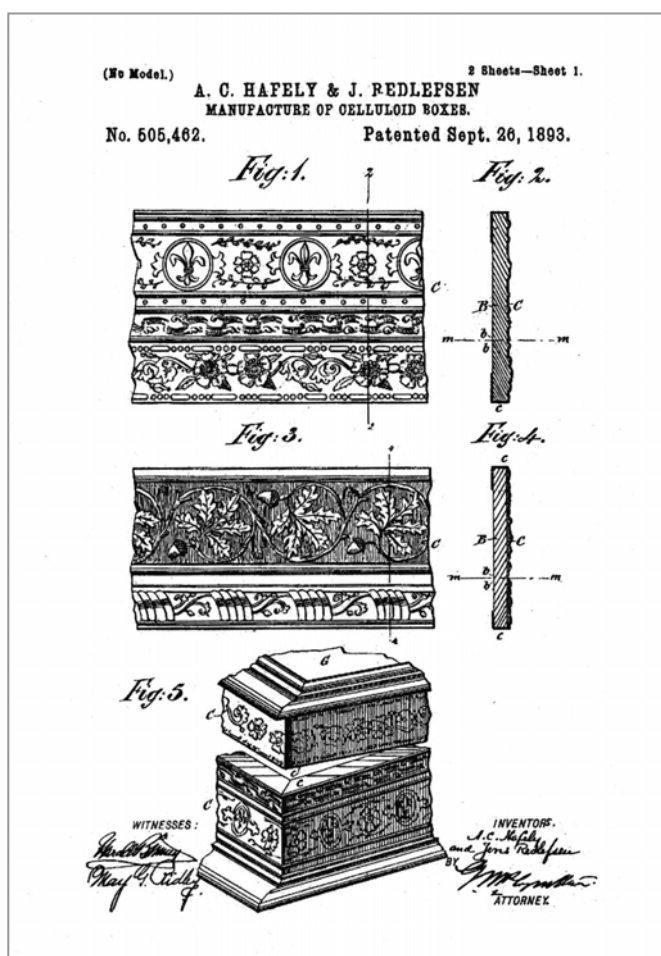


FIG. III.10. PATENTE ORIGINAL DE
A.C. HAFELY Y J. REDLEFSEN
SOBRE EL PROCESO DE
FABRICACIÓN DE CAJAS EN
NITRATO DE CELULOSA.

En otras ocasiones, sin embargo, no existe en la patente ninguna referencia al material con el que está elaborado el objeto, tal y como se comprueba en el siguiente ejemplo. En este caso se trata de una pieza de banyo que presenta la inscripción Sept. 21 F&C PAT 1886 (Fig. III.11). Las siglas F&C corresponden a la *Fairbanks&Cole American Company* (1880-1890), empresa que se dedicaba a la fabricación de banjos y diversas piezas relacionadas con este instrumento musical.

FIG. III.11. DETALLE DE UNA PIEZA DE BANYO
CON LA INSCRIPCIÓN DE PATENTE:
«SEPT 21 F&C PAT 1886»



Como ya se ha indicado, la búsqueda de antiguas patentes americanas (entre 1790 y 1975) se pueden realizar online a través de la USPTO mediante dos criterios de búsqueda: Número de patente y Categoría de Clasificación; resulta más fácil realizar la búsqueda a partir del número de patente³⁰, tal y como se ha visto en el ejemplo anterior.

Por tanto, a partir de la información que figura en este objeto, referente al fabricante y fecha de patente, habrá que seguir una determinada estrategia de búsqueda, que haga posible su identificación y la consulta de la información que contiene (Fig. III.12). Lo primero que hay que hacer es buscar los números de patente que corresponden al año 1886. Para ello hay que consultar las tablas de correspondencia fecha/número de patente que están disponibles en las oficinas de patente de cada país; en este caso la USPTO. Tras esta búsqueda, se encuentra que la primera patente de ese año es la número 333,494 y la última la 355,290. Haciendo

³⁰ En la actualidad el motor de búsqueda Google Patent se encuentra en pleno desarrollo por lo que si se completan tan sólo los campos correspondientes a la fecha de concesión de patente, no se accede a dicho documento. No obstante, el desarrollo de esta tecnología permitirá en un futuro cercano este tipo de búsquedas.

aproximaciones, se deduce que se deben buscar los números de patente que se registraron con fecha 21 de Septiembre de 1886. En este caso, con esta fecha aparecen las patentes numeradas dentro del intervalo 349,294 a 349,677.

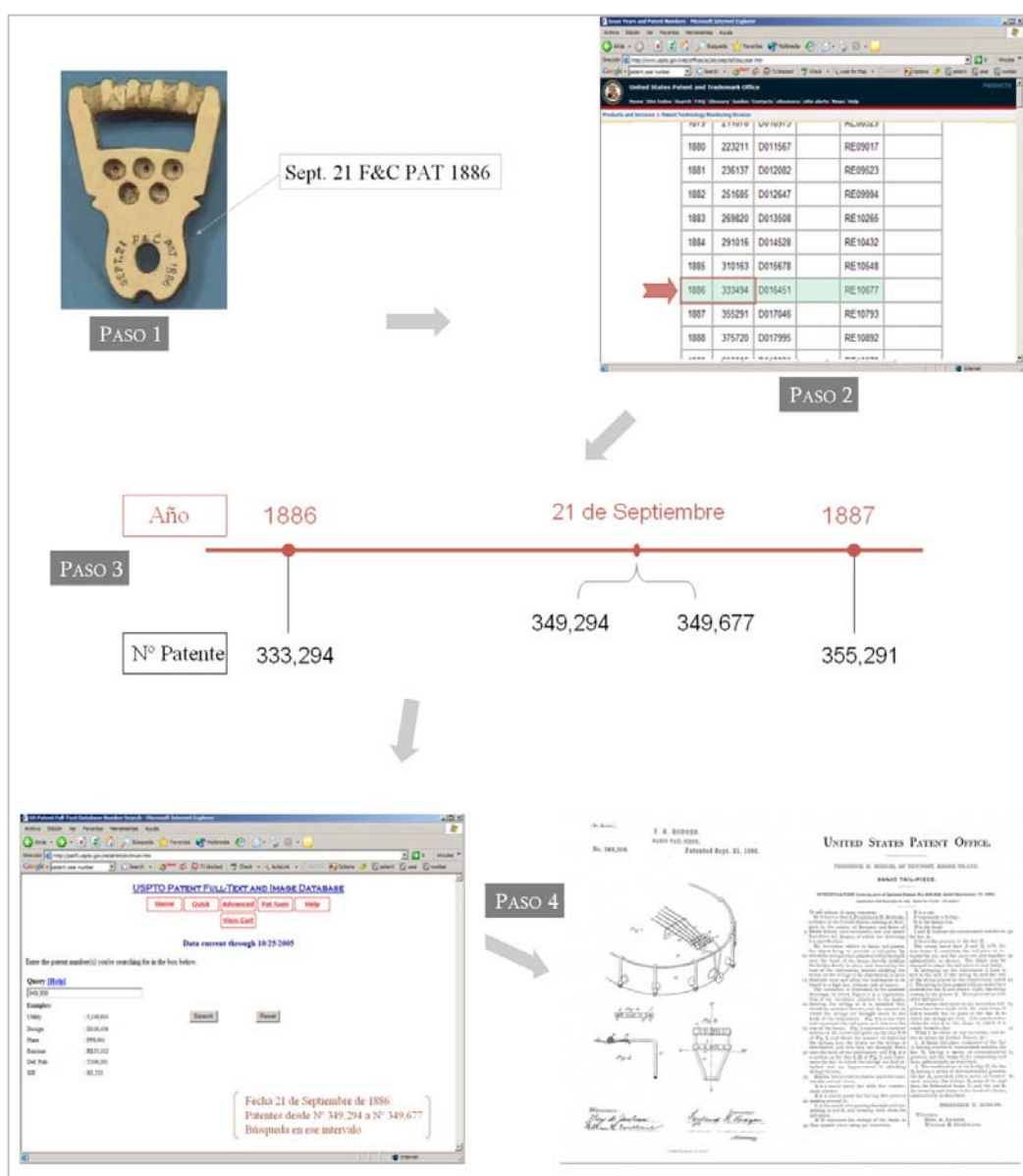
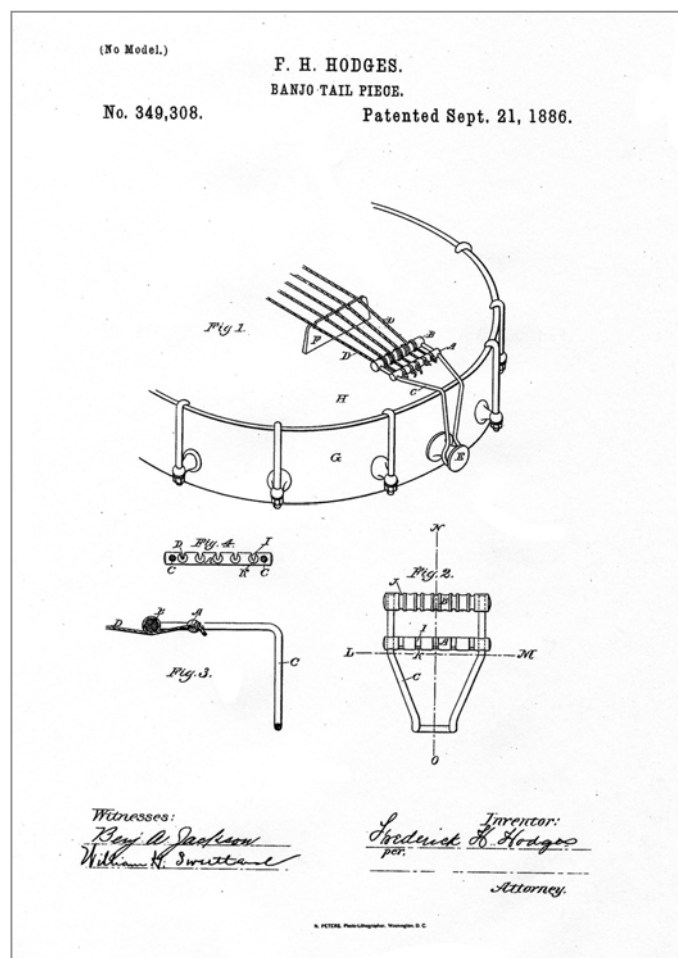


FIG. III.11. SECUENCIA DE ETAPAS DE LA BÚSQUEDA DE PATENTES HISTÓRICA EN LA BASE DE DATOS DE LA USPTO. PASO 1: MARCA PATENTE > PASO 2: TABLAS AÑO/NÚMEROS DE PATENTE > PASO 3: BÚSQUEDA FECHA/NÚMEROS PATENTE > PASO 4: OBTENCIÓN PATENTE

Finalmente, y realizando la búsqueda dentro de este intervalo (ésta constituye la parte más laboriosa de la investigación), se localiza la patente buscada; concretamente se trata de la 349,308, solicitada por Frederick H. Hodges y titulada “*Banjo Tail-Piece*”. En esta patente se describe detalladamente el diseño y la realización de esta pieza, pero no se hace ningún tipo de referencia al material del que está elaborada (Fig. III.12).

FIG. III.12. PATENTE
ORIGINAL DE F.H.
HODGES SOBRE LA PIEZA
DE BANYO ESTUDIADA.



* * * * *

III.7.2. CUADROS SINÓPTICOS DE LAS PRINCIPALES PATENTES

Las principales aportaciones derivadas del estudio de las patentes de plásticos naturales, semi-sintéticos y sintéticos serán abordadas ampliamente en el desarrollo de los siguientes capítulos. Sin embargo, con el fin de ordenar y clasificar la información proporcionada por estas fuentes documentales, se han realizado diversos cuadros sinópticos en los que se recogen los diferentes materiales plásticos estudiados y los datos referentes a sus correspondientes patentes (Título de la patente, Inventor, Fecha de invención y Número de patente).

Así, en estas tablas se muestran las principales patentes relacionadas con la producción de cada tipo de plástico. Sin embargo, también se ha considerado necesaria la incorporación de otras patentes relacionadas, principalmente, con su aplicación novedosa o de gran relevancia histórica e industrial para usos concretos. Tal es el caso de patentes en las que se recoge el empleo de gutapercha para el recubrimiento del cable telegráfico submarino³¹ o la aplicación de pastas de moldeo de goma laca³² o PVC³³ a la producción de grabaciones sonoras.

Los diversos cuadros sinópticos referidos a las patentes de plásticos naturales, semi-sintéticos y sintéticos³⁴) se han ordenado atendiendo al tipo de material. A su vez, las patentes más relevantes correspondientes a cada material se enumeran por orden cronológico según su fecha de concesión. Hay que señalar, no obstante, que esto no implica una coincidencia cronológica con su fecha de solicitud, ya que este orden no siempre se mantiene correlativo. De este modo, en referencia al desarrollo de los polímeros de fenol-formaldehído, Baekeland solicita el 18 de Febrero de 1907 la patente “*Method of Indurating Fibrous and Cellular Material*” (US 949,671) y unos meses después otra titulada “*Method of Making Insoluble Products of Phenol and Formaldehyde*” (US 942,699). Aunque la primera se solicita con antelación, es sin embargo la segunda la que antes se concede: la patente US 942,699 se concederá el 7 de Diciembre de 1909, mientras que la US 949,671 no se otorga hasta el 15 de Febrero de 1910.

³¹ Patente británica BP 27,265.

³² Patente americana USP 1,002,505.

³³ Patente americana USP 2,028,126.

³⁴ Como en anteriores ocasiones, se refieren aquéllos plásticos de mayor relevancia industrial desarrollados antes de 1945.

En otros casos, tal y como se aprecia en las tablas, el solicitante debe esperar bastantes años hasta logra la patente; de este modo, el periodo comprendido entre la fecha de solicitud y la fecha de concesión puede llegar a ser muy amplio. Ejemplo de ello es la patente sobre el *acetato de celulosa* US 1,420,028, solicitada por parte de Eichengrun el 23 de Noviembre de 1910 y que, sin embargo, no fue concedida hasta 12 años después, el 20 de Junio de 1922.

* * * * *

III.7.2. A. PRINCIPALES PATENTES REFERIDAS A PLÁSTICOS DE MOLDEO NATURALES

MATERIAL	TÍTULO DE LA PATENTE	INVENTOR	FECHA	NÚM. PAT.
CUERNO	<i>IMPROVEMENT IN THE MANUFACTURE OF ARTICLES FROM PULVERIZED HORN</i>	W.F. Niles; S. G. Pitts	Jun 20, 1871	USP 116,213
GOMA LACA	<i>MANUFACTURE OF DAGUERREOTYPE CASES</i>	S. Peck	Oct. 3, 1854	USP 11,758
	<i>MANUFACTURE OF DAGUERREOTYPE-CASES.</i>	H. Halvorson	Ag 7, 1855	USP 13,410.
	<i>HINGE FOR PICTURE-CASES</i>	A.P. Critchlow	Oct 14, 1856	USP 15,915
	<i>IMPROVED COMPOSITION FOR BUTTONS</i>	E.S. Wheeler	Nov 4, 1865	USP 50,974
	<i>IMPROVEMENT IN PLASTIC COMPOSITIONS FOR THE MANUFACTURE OF KNOBS AND OTHER MOLDED ARTICLES</i>	H.E. Shepard (Bradley and Hubbard)	Feb 21, 1873	USP 140,735
	<i>COMPOSITION FOR SOUND-RECORDS AND OTHERS OBJECTS</i>	T.A. Edison (Thomas A. Edison Corporation)	Sept 5, 1911	USP 1,002,505
	<i>RECORD FOR TALKING MACHINES</i>	E. Jonson (Victor Talking)	Feb 6, 1912	USP 1,016,271
GUTAPERCHA	<i>WATER-PROOF CLOTH</i>	E. B. Collins; L. P. Converse	May 23, 1882	USP 258,380
	<i>PROTECTOR ATTACHMENT FOR ELECTRICAL CONDUCTORS.</i>	W.E. Townsend	May 29, 1883	USP 278,635
	<i>IMPROVEMENTS IN AND RELATING TO TELEGRAPH AND LIKE CABLES</i>	O.J. Lodge; A.R. Hardie	Dic 12, 1903.	BP 27,265
BOIS DURCI	<i>IMPROVEMENT IN PROCESSES OF MAKING COMPOSITION ARTICLES</i>	W. H. Dibble	Jul 10, 1877	USP 192,863
	<i>MANUFACTURE OF BUTTONS AND OTHER ARTICLES</i>	J. Bliss	Ag 7, 1877	USP 193,846
	<i>IMPROVEMENT IN COMPOSITION FOR MANUFACTURING MOLDED ARTICLES</i>	W. H. Dibble	Abr 23, 1878	USP 202,636
	<i>MANUFACTURE OF BUTTONS AND OTHER ARTICLES</i>	J. Bliss	Mar 16, 1880	USP 225,556
PAPEL MACHÉ	<i>MANUFACTURE OF PANELS</i>	H. Clay	Mar 15, 1773	BP 1,027

LINÓLEO	<i>IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF VARNISH, AND IN TREATING OILS, ALSO IN THE APPLICATION OF PRODUCTS OBTAINED THEREFROM.</i>	F. Walton	Jul 23, 1860	BP 209
	<i>IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF VARNISHES APPLICABLE TO THE WATERPROOFING AND COATING OF FABRICS AND OTHER USES.</i>	F. Walton	Sept 30, 1861	BP 2,440
	<i>IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF FABRICS FOR COVERING FLOORS AND OTHER SURFACES, AND IN THE APPARATUS EMPLOYED THEREIN</i>	F. Walton	Abr 25, 1863	BP 1,037
	<i>IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF FLOOR CLOTHS AND COVERINGS AND SIMILAR FABRICS, AND IN PAVEMENTS</i>	F. Walton	Dic 19, 1863	BP 3,210
	<i>IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF FLOORCLOTH, AND IN APPARATUS EMPLOYED THEREIN.</i>	F. Walton	Dic 15, 1865	BP 3,252
PLÁSTICOS MOLDEADOS EN FRIO O BITUMINOSOS	<i>MANUFACTURE OF PLASTIC MATERIAL</i>	T. Robinson (Lancaster Processes, Inc.)	Mar 2, 1937	USP 2,072,687

* * * * *

III.7.2. B. PRINCIPALES PATENTES REFERIDAS A PLÁSTICOS DE MOLDEO SEMI-SINTÉTICOS

MATERIAL	TÍTULO DE LA PATENTE	INVENTOR	FECHA	NÚM. PAT.
CAUCHO VULCANIZADO	<i>PREPARING CAOUTCHOUC IN COMBINATION WITH OTHER SUBSTANCES</i>	Hancock, T.	Oct 13, 1843	BP 9,952
	<i>IMPROVEMENT IN THE MODE OF PREPARING CAOUTCHOUC WITH SULPHUR FOR THE MANUFACTURE OF VARIOUS ARTICLES</i>	Goodyear, C. (assign. Hayward, N.)	Febr 24, 1844	USP 1,090
	<i>IMPROVEMENT IN INDIA-RUBBER FABRIC</i>	Goodyear, C.	Jun 15, 1844	USP 3,633
	<i>IMPROVEMENT IN THE MANUFACTURE OF INDIA-RUBBER</i>	Goodyear, N.	May 6, 1851	USP 8,075
NITRATO DE CELULOSA	<i>IMPROVEMENT IN PREPARATION OF COTTON WOOL AND OTHER SUBSTANCES AS SUBSTITUTES FOR GUN COTTON</i>	Schönbein, C.F. (W.H. Robertson)	Dic 5, 1846	USP 4,874
	<i>IMPROVEMENTS IN THE USE OF COLLODION IN PHOTOGRAPHY</i>	Parkes, A.	May 13, 1856	BP 1,123
	<i>AN IMPROVEMENT IN PREPARING MATERIALS FOR, AND IN WATERPROOFING AND COATING WOVEN AND OTHER FABRICS, PAPER, LEATHER AND OTHER SUBSTANCES</i>	Parkes, A.	May 13, 1856	BP 1,125
	<i>IMPROVEMENTS IN MANUFACTURING COMPOUNDS OF GUN COTTON AND OTHER VEGETABLE SUBSTANCES SIMILARLY PREPARED, ALSO IN THE PREPARATION OF CASTOR AND COTTON OILS AND GUM BALLATA TO BE USED WITH OR SEPARATE FROM SUCH COMPOUNDS</i>	Parkes, A.	Oct 28, 1864	BP 2,675

	<i>IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF PARKESINE OR COMPOUNDS OF PYROXYLINE, AND ALSO SOLUTIONS OF PYROXYLINE, KNOWN AS COLLODION</i>	Parkes, A.	May 11, 1865	BP 1,313
	<i>IMPROVEMENTS IN PREPARING COMPOUNDS OF XYLODINE OR GUN COTTON, AND IN THE APPARATUS EMPLOYED</i>	Parkes, A.	Dec 8, 1865	BP 3,163
	<i>IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF PARKESINE OR COMPOUNDS OF PYROXYLIN AND IN THE PRODUCTION OF IMITATION OF IVORY AND PEARL</i>	Parkes, A.	Oct 19, 1866	BP 2,709
	<i>IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF PARKESINE OR COMPOUNDS OF PYROXYLINE TO RENDER SUCH MATERIALS MORE SUITABLE FOR MAKING BILLIARD BALLS, AND FOR OTHER PURPOSES</i>	Parkes, A.	May 16, 1868	BP 1,614
	<i>IMPROVEMENT IN COMPOSITIONS FOR BILLIARD-BALLS AND OTHER ARTICLES</i>	Hyatt, J.W.	Apr 14, 1868	USP 76,765
	<i>IMPROVED MOLDING COMPOSITION TO IMITATE IVORY AND OTHER SUBSTANCES</i>	Hyatt, J.W.	Apr 6, 1869	USP 88,633
	<i>IMPROVED METHOD OF MAKING SOLID COLLODION</i>	Hyatt, J.W., and Hyatt, I.S.	Jun 15, 1869	USP 91,341
	<i>IMPROVEMENT IN TREATING AND MOLDING PYROXYLINE</i>	Hyatt, J.W. and Hyatt, I.S.	Jul 12, 1870	USP 105,338
	<i>APPAREIL POUR LA FABRICATION DE LA SOIE ARTIFICIELLE PARA LA FILATURE DES LIQUIDES</i>	Chardonnet, H.	Mar 4, 1890	Swiss Conf. Pat. 1,958.
ACETATO DE CELULOSA	<i>MANUFACTURE OF CELLULOSE ACETATE</i>	Cross, C. and Bevan, E.	May 17, 1894	BP 9,676
	<i>PROCESS FOR THE PRODUCTION OF NONINFLAMMABLE CELLULOID</i>	Eichengrun, A.	Jun 20, 1922	USP 1,420,028

PLÁSTICOS DE CASEÍNA	<i>A NEW OR IMPROVED PRODUCT DERIVED FROM CASEIN OR OTHER ALBUMINOUS SUBSTANCES, AND PROCESSES FOR PRODUCING THE SAME</i>	Krische, G. and Spitteler, A.	Dec 11, 1897	BP 24,742
-------------------------	---	----------------------------------	--------------	-----------

* * * * *

III.7.2. C. PRINCIPALES PATENTES REFERIDAS A PLÁSTICOS DE MOLDEO SINTÉTICOS

MATERIAL	TÍTULO DE LA PATENTE	INVENTOR	FECHA	NÚM. PAT.
POLÍMEROS DE FENOL FORMALDEHÍDO	<i>METHOD OF MAKING INSOLUBLE PRODUCTS OF PHENOL AND FORMALDEHYDE</i>	Baekeland, L.H.:	Dic 7, 1909	USP 942,699
	<i>CONDENSATION PRODUCT OF PHENOL AND FORMALDEHYDE AND METHOD OF MAKING SAME</i>	Baekeland, L.H.	Dic 7, 1909	USP 942,700
	<i>ABRASIVE COMPOSITION AND METHOD OF MAKING THE SAME</i>	Baekeland, L.H.	Dic 7, 1909	USP 942,808
	<i>CONDENSATION PRODUCT AND METHOD OF MAKING SAME</i>	Baekeland, L.H.	Dic 7, 1909	USP 942,809
	<i>INDURATED PRODUCT AND METHOD OF PREPARING SAME</i>	Baekeland, L.H.:	Dic 7, 1909	USP 942,852
	<i>METHOD OF INDURATING FIBROUS AND CELLULAR MATERIAL</i>	Baekeland, L.H.	Feb 15, 1910	USP 949,671
	<i>CONTAINER FOR FOOD PRODUCTS</i>	Baekeland, L.H	May 3, 1910	USP 957,137
	<i>IMPREGNATED COIL AND METHOD OF MAKING THE SAME</i>	Baekeland, L.H	En 23, 1917	USP 1,213,726
	<i>PHENOL-RESIN COMPOSITION</i>	H. I. Bender (Bakelite Corporation)	Jun 18, 1929	USP 1,717,600
UREA Y TIIOUREA FORMALDEHIDO	<i>IMPROVEMENTS IN OR RELATING TO THE MANUFACTURE OF CONDENSATION PRODUCTS FROM FORMALDEHYDE AND UREA, THIOUREA OR THEIR DERIVATIVES</i>	Pollak, F.	Mar 1, 1923	BP 171,094
	<i>MOLDING COMPOSITION</i>	C. Ellis	May 5, 1925	USP 1,536,882
	<i>HARDENING UREA CONDENSATION PRODUCTS</i>	Howald, A. M. (Toledo Synthetic Products)	Sept 26, 1839	USP 1,928,493
MELAMINA FORMALDEHIDO	<i>IMPROVEMENTS IN THE TREATMENT OF FABRICS FOR THE PRODUCTION OF NON-CREASE EFFECTS.</i>	Carpmael, A. (IG Farben)	Dic 29, 1936	BP 458,877

	<i>VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 2,4,6-TRIAMINO-1,3,5-TRIAZIN [PROCESS FOR THE PRODUCTION OF 2,4,6 - TRIAMINO-1,3,5-TRIAZIN (MELAMIN)]</i>	Chemische Industrie	Mar 21, 1940	Pat. DE 689,444
POLI(METIL METACRILATO)	<i>METHOD OF PREPARING PRODUCTS OF ACRYLIC ACID OR ITS DERIVATIVES.</i>	Rohm & Haas	Febr 3, 1930	BP 304,681
	<i>PROCESS OF PRODUCING ACRYLIC ACID ESTERS</i>	W. Bauer (Rohm & Haas)	Jun 28, 1932	USP 1,864,884
	<i>PROCESS OF PRODUCING ACRYLIC ACID ESTERS</i>	W. Bauer (Rohm & Haas)	Dec 6, 1932	USP 1,890,277
	<i>IMPROVEMENTS IN OR RELATING TO THE MANUFACTURE OF LAMINATED NON-SPLINTERING GLASS</i>	ICI; G.Sinton Bruce Fleming	Sept 7, 1933	GB 398,189
	<i>IMPROVEMENTS IN OR RELATING TO OPTICAL LENSES AND SIRMILAR DEVICES</i>	P. Koch de Gooreynd; A.W. Kingston	Sept 13, 1934	BP 416,398
	<i>IMPROVEMENTS IN OR RELATING TO THE POLYMERISATION OF DERIVATIVES OF UNSATURATED ORGANIC ACIDS</i>	J.W. Crawford (Imperial Chemical Industries Ltd.)	Oct 28, 1935	BP 437,271
	<i>ARTIFICIAL SUBSTANCE</i>	O. Robin y W. Bauer (Rohm & Haas)	En 4, 1938	USP 2,104,168
POLI(VINIL CLORURO)	<i>A PROCESS FOR OBTAINING RUBBER OR SIMILAR SUBSTANCES FROM POLYMERISED VINYL-BROMIDE OR POLYMERISED VINYL-CHLORIDE OR THEIR METHYL HOMOLOGUES</i>	Ostromislensky, I.	Abr 10, 1918	BP 6,299
	<i>RECORD</i>	Frazier Groff (Carbide and Carbon Chemicals Corporation)	31 Oct 1933	USP 1,932,889
	<i>PLASTIC COMPOSITION</i>	Frazier Groff (Carbide and Carbon Chemicals Corporation)	17 Jul 1934	USP 1,966,856
	<i>ARTIFICIAL MASSES</i>	Voss, A. (I.G. Farbenindustrie)	May 19, 1936	USP 2,041,502

	<i>PHONOGRAPH RECORD</i>	Richard F. Warren (Carbide and Carbon Chemicals Corp.)	Jun 14, 1936	USP 2,028,126
	<i>PLASTICIZED VINYL POLYMER</i>	R. Endres	En 18, 1944	USP 2,339,387
	<i>ELECTRICAL CONDUCTOR CARRYING VINYL</i>	W. F. Hemperly (Union Carbide and Carbon Corporation)	May 23, 1944	USP 2,349,413
	<i>PLASTICIZED VINYL RESIN COMPOSITIONS</i>	C. H. Alexander	Mar 14, 1950	USP 2,500,891
	<i>STABILIZED STYROL COMPOSITION AND PROCESS FOR MAKING THE SAME</i>	Ostromislensky, I. (Naugatuck Corp.)	Ag 18, 1925	USP 1,550,323
POLIESTIRENO	<i>POLYMERIZED STYROL AND ITS HOMOLOGUES AND PROCESS FOR THE POLYMERIZATION OF STYROL AND ITS HOMOLOGUES</i>	Ostromislensky, I.	Sept 4, 1928	USP 1,683,403
	<i>PROCESS FOR MAKING VITREOUS POLYMERIZED STYROLS AND PRODUCTS OBTAINED THEREBY</i>	Ostromislensky, I. (Naugatuck Corp.)	Sept 4, 1928	USP 1,683,405
	<i>POLYSTYRENE PLASTIC FOAM</i>	Fritz Rosenthal (Radio Corporation of America)	Dic 12, 1950	USP 2,533,629

* * * * *

CAPÍTULO IV

HISTORIA Y TECNOLOGÍA DE LOS PLÁSTICOS
DE ORIGEN NATURAL

CAPÍTULO IV. HISTORIA Y TECNOLOGÍA DE LOS PLÁSTICOS DE ORIGEN NATURAL

IV.1. INTRODUCCIÓN

Ciertos materiales de origen natural, que tienen estructura polimérica, presentan además la propiedad de poder ser modelados; a este tipo de sustancias se las denomina *plásticos de origen natural*. Dentro de este tipo de plásticos se pueden establecer dos grupos; los de *origen animal*, entre los que se incluyen el cuerno, el carey y la goma laca o *shellac*, y los de *origen vegetal*, dentro de los cuales se encuentran el caucho natural y la gutapercha.

En este mismo grupo de materiales plásticos se incluyen, asimismo, aquellos que se obtienen por mezcla de diferentes componentes naturales y que se podrían clasificar como *plásticos naturales mixtos*; a este grupo pertenecen el papel maché, el *bois durci*, el linóleo y los plásticos de moldeado en frío o bituminosos. Todos ellos presentan como característica común la presencia de un material de carga (por ejemplo serrín o papel) y de un aglutinante orgánico de origen natural (tal como el bitumen o la albúmina).

Algunos de estos materiales ya fueron empleados en la Antigüedad y su uso se remonta a culturas muy lejanas, como es el caso del cuerno o el caucho. Otros, por el contrario, desde su origen fueron concebidos como sustitutos de ciertos materiales de origen natural, cuya obtención resultaba costosa y difícil; dentro de éstos se encuentra el *bois durci*, que sustituyó a maderas como el ébano. Todos estos materiales han sido utilizados como plásticos de moldeo para la elaboración de objetos de uso cotidiano y también han tenido gran importancia en el contexto de las artes decorativas (GARCIA; SAN ANDRÉS, 2002).

* * * * *

IV.2. PLÁSTICOS DE ORIGEN ANIMAL

IV.2.1. CUERNO

El primer material modelado a escala comercial fue el cuerno; como materia se utilizaba cuerno de buey y también pezuñas de animales¹. Se trata de un material de naturaleza proteica, constituido principalmente por la proteína *queratina*. Tras su calentamiento y, mediante la aplicación de presión, permite la obtención de láminas. Admite la adición de sustancias coloreadas, por lo que pueden obtenerse objetos de diversa coloración, desde tonalidades oscuras que imitan al ébano hasta algunas muy pálidas, llegando incluso a lograrse láminas traslúcidas, en el caso de piezas de poco grosor.

El tallado del cuerno se ha practicado desde hace muchos siglos para la fabricación de recipientes y, aunque no hay constancia documental de ello, resulta poco probable que, desde épocas antiguas, no se conociera su capacidad para ser moldeado mediante la aplicación de calor (QUYE; WILLIAMSON, 1999: 3-4). Ejemplos de sus primeros usos son las *cornucopias* (cuyas referencias resultan muy frecuentes en la literatura Clásica), algunos utensilios de la Edad de Bronce, o las trompetas de cuerno empleadas en la cultura hebrea, que ya son mencionadas en el Antiguo Testamento. Así encontramos pasajes bíblicos que recogen el empleo del cuerno para la fabricación de trompetas, tal y como aparece en Josué 6:4:

“Siete sacerdotes llevarán trompetas hechas de cuernos de carneros, y marcharán frente al arca. El séptimo día ustedes marcharán siete veces alrededor de la ciudad, mientras los sacerdotes tocan las trompetas.”

También en el Libro I de Samuel queda patente su empleo en la fabricación de recipientes²:

¹ En algunos casos se ha incluido también dentro de este grupo el asta de ciervo, si bien este tipo de material difiere químicamente de los otros, ya que su constituyente principal no es la proteína *queratina*, ya que su constituyente principal no es la proteína *queratina*, sino que está constituido fundamentalmente por CaCO_3 . Ver <http://www.plastics-museum.com/materials/naturals/horn.htm> [último acceso 13 de diciembre de 2009]

² I Samuel 16:1.

“El Señor le dijo a Samuel: ¿Cuánto tiempo vas a quedarte llorando por Saúl, si ya lo he rechazado como rey de Israel? Mejor llena de aceite tu cuerno, y ponte en camino. Voy a enviarte a Belén, a la casa de Isaí, pues he escogido como rey a uno de sus hijos.”

La obtención de láminas traslúcidas mediante presión hizo posible su uso como recubrimiento de vanos y ventanas. Lamentablemente, pocos de estos ejemplos han conseguido conservarse, dado que el cuerno es un material incapaz de soportar el enterramiento durante periodos prolongados sin sufrir descomposición.

El cuerno tuvo una gran importancia durante muchos siglos; ejemplo de ello son la gran cantidad de vocablos ingleses que incluyen de una u otra manera el término *horn* (cuerno)³. Era una materia prima relativamente barata y fácil de obtener, por lo que fue muy empleada en la fabricación de instrumentos musicales tales como cornetas. También fue frecuente el uso del cuerno, profusamente decorado, para la realización de escrituras de propiedades y ventas de tierras.

El conocimiento de su proceso de modelado es muy antiguo y la primera referencia escrita que existe al respecto se remonta a 1284, fecha de la que datan los primeros documentos escritos relacionados con la actividad de la compañía británica *Worshipful Company of Horners*⁴. Originariamente, esta compañía de tipo gremial controlaba la compraventa del cuerno, como materia prima, dentro de la extensión de 24 millas alrededor de la City de Londres y sus primeros estatutos se redactaron protegiendo estos derechos. Además, la compañía controlaba el comercio mediante la limitación de sus miembros, el control de calidad de sus productos y la admisión de aprendices. En este sentido, hay que señalar que la producción y el comercio del cuerno moldeado fue uno de los primeros oficios controlados por los antiguos gremios.

A principios del siglo XVII la ciudad de Londres se convirtió en la principal capital de la industria del cuerno. Uno de los objetos moldeados de más éxito fueron las cajas de tabaco rapé, ya que presentaban multitud de ventajas frente a las obtenidas con otros materiales y mediante otros métodos de fabricación. Así, el moldeo con aplicación de calor y presión resultaba mucho más rápido y menos laborioso, por lo

³ Así, encontramos vocablos como *lanthorn* (farol).

⁴ Hay que destacar que en el año 1638, la Compañía recibió su Cédula Real. A este respecto, ver HARDWICK, 1981.

que los costes eran inferiores a los que correspondían al tallado manual. Además, mediante este sistema se conseguían cajas de mayor estabilidad dimensional y cierres más herméticos, evitándose de esta forma las pérdidas del tabaco rapé que contenían.

En 1861, como consecuencia de la muerte del Príncipe Alberto de Inglaterra, consorte de la Reina Victoria, se instaura un periodo de luto en la corte inglesa. Por esta razón, sólo estaba permitido el empleo de joyería de color negro, de modo que el cuerno y las pezuñas, convenientemente coloreados, se convirtieron en uno de los materiales más empleados, imitando las versiones del ébano tallado (Figs. IV.1 y 2). La tecnología de su procesado fue mejorando considerablemente, y comenzaron a insertarse piezas de nácar y diferentes elementos metálicos. También tuvo otros usos, tales como la manufactura de peinetas, monturas de gafas y vasos.



FIG. IV.1. BROCHES DE CUERNO CON INCRUSTACIONES DE NÁCAR. DÉCADA DE 1870.



FIG. IV.2. BROCHES FABRICADOS A PARTIR DE PEZUÑAS DE GANADO. DÉCADA DE 1880. CORTESÍA DE C.J. WILLIAMSON

Otra de sus aplicaciones más exitosas fue la fabricación de contenedores para la pólvora. A mediados del siglo XVIII cualquier rifle, pistola o mosquete, se acompañaba de uno de estos elementos. Tanto moldeados en liso como profusamente decorados, eran un signo del estatus del militar. Muchos de ellos fueron grabados con decoraciones conmemorativas.

En el campo de las Artes Decorativas, fue empleado con gran éxito por John Osborne (c.1626) y John Obrisset entre 1705 y 1727 (PHILLIPS, 1931), que lo usaron para modelar medallones (Fig. IV.3) y pitilleras.



FIG. IV.3. MEDALLA DE CUERNO MOLDEADO OBRA DE JOHN OBRISSET (C. 1705-1728) CON LA IMAGEN DEL REY CARLOS I DE INGLATERRA.

En la Enciclopedia o Diccionario Razonado de las Ciencias, las Artes y los Oficios, de Diderot y D'Alembert (DIDEROT Y D' ALEMBERT, 1754: 247) se mencionan diversas recetas para ablandar y modelar el cuerno, todas ellas basadas en el empleo de tratamientos con medios alcalinos, en algunos casos acompañados de la aplicación de calor (Fig. IV.4). La primera de estas recetas detalla:

“Para ablandarlo, moldearlo y darle la forma que se quiera, mantenga la orina de un hombre guardada durante un mes; añadir cal viva y cenizas de posos de

vino calcinado, el doble de cal, la mitad de cenizas. Añadir sobre una libra⁵ de cal y media libra de cenizas, cuatro onzas de tártaro⁶ y otro tanto de sal; mezclarlo bien todo; dejarlo hervir y reducir un poco la mezcla; guardar esta lejía bien cubierta. Cuando se quiera ablandar el cuerno, dejarlo reposar dentro durante ocho días.”

Otras de las recetas mencionan:

“O tomar las cenizas de tallos y cabezas de adormidera; hacer con ello una lejía, y poner a hervir el cuerno.”

“O tomar las cenizas del helecho, otro tanto de cal viva; añadirlo al agua, llevarlo al punto de ebullición; reducir un poco la mezcla. Entonces, dejarlo reposar y clarificar; transvasar, tomar entonces las rayaduras del cuerno, añadirles a esta lejía y dejarlas durante tres o cuatro días; se moldea con las manos impregnadas en aceite.”

“O tomar el extracto de morrubio⁷ blanco, apio, milenrama⁸, rábano silvestre, celidonia⁹, con vinagre fuerte; meter el cuerno en esta mezcla, y dejarlo durante ocho días.”

⁵ Una libra es equivalente a 460 g

⁶ El término *tártaro* se refiere al *tartrato ácido de potasio* que forma una costra cristalina en el fondo y paredes de la vasija donde fermenta el mosto, tal y como aparece en el Diccionario de la R.A.E de la Lengua, 23 edición. 1 onza es equivalente a 28,7 g.

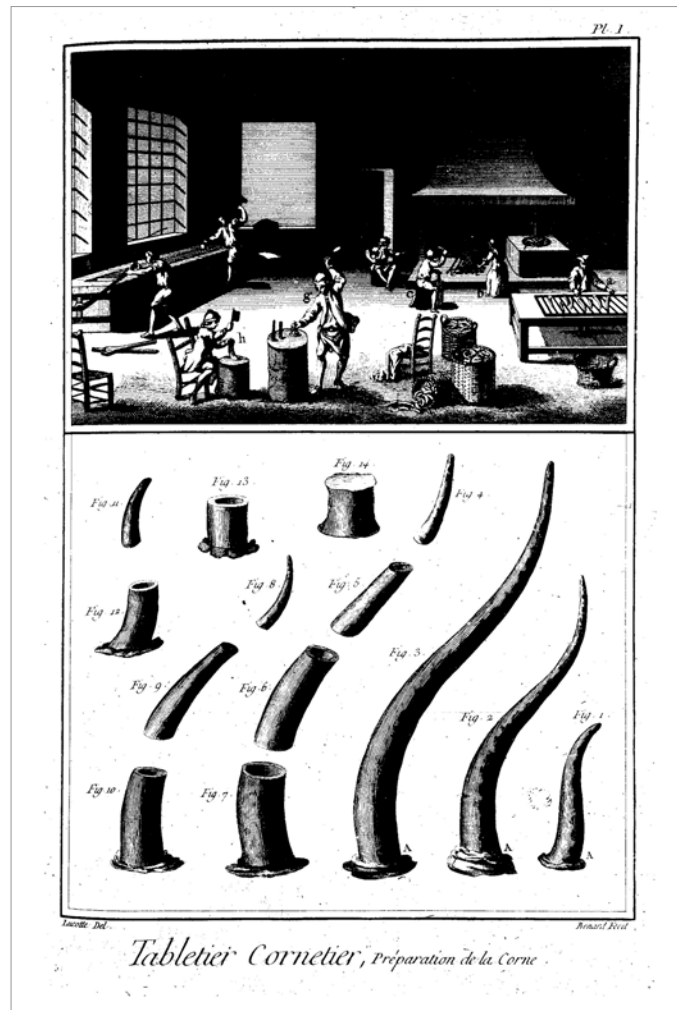
⁷ El *morrubio* es una “planta herbácea de la familia de las Labiadas, con tallos erguidos, blanquecinos, pelosos, cuadrangulares, de cuatro a seis decímetros de altura, hojas ovaladas, rugosas, con ondas en el margen, vellosas y más o menos pecioladas, flores blancas en espiga, y fruto seco con semillas menudas”, tal y como queda definido en el Diccionario de la RAE de la Lengua, 23 edición.

⁸ La *milenrama* es una “planta herbácea de la familia de las Compuestas, con tallo de cuatro a seis decímetros de altura, hojas dos veces divididas en lacinias muy estrechas y algo vellosas, flores en corimbos apretados, blancas y a veces rojizas, y fruto seco con una semilla suelta. Es común en España, y el cocimiento de sus flores se ha usado como tónico y astringente”, según el Diccionario de la RAE de la Lengua, 23 edición.

⁹ La *celidonia* es una “hierba de la familia de las Papaveráceas, con tallo ramoso de unos cinco decímetros de altura, hojas verdes por encima y amarillentas por el envés, flores en umbela, pequeñas y amarillas, y por frutos vainas capsulares muy delgadas. Por cualquier parte que se corte, echa un jugo amarillo y cáustico que se ha usado en medicina, principalmente para quitar las verrugas”, según el Diccionario de la RAE de la Lengua, 23 edición.

“O tomar cenizas de posos de vino calcinado y cal viva; hacer una lejía fuerte; poner las ralladuras del cuerno; dejar hervir las ralladuras en esta lejía, convirtiéndose entonces en una pasta fácil de modelar. También se puede teñir la pasta añadiendo color.”

FIG. IV.4. DETALLE DE LA OBRA DE DIDEROT *RECUEIL DES PLANCHES SUR LES SCIENCES* [...] VOL IX, PLANCHA 1 EN LA QUE SE ILUSTRAN EL PROCESO DE MODELADO DEL CUERNO.



A lo largo del siglo XX, los botones comenzaron a moldearse a partir de pezuñas en lugar de cuerno, ya que este último presentaba muchas más dificultades en su moldeo (QUYE; WILLIAMSON, 1999,: 4). La Revolución Industrial y la consecuente apertura en las libertades comerciales, provocaron una reducción en la influencia de compañías de tipo gremial como era la mencionada *Worshipful Company of Horners*. Por otra parte, en pocos años llegarían los nuevos plásticos semi-sintéticos y sintéticos, por lo que su producción quedó limitada a pequeños mercados muy especializados, tales como la fabricación de peines.

En cuanto a las fuentes de obtención del cuerno, debemos señalar que las variedades de cuerno varían considerablemente en calidad y tamaño, dependiendo del ganado de partida, del tipo de animal¹⁰, de los métodos de cría y de las condiciones climáticas. Históricamente, la mayoría del cuerno empleado en Artes Decorativas ha procedido de Inglaterra y Gales, o bien ha sido importado de otras zonas de Europa, la antigua Rusia, Sudáfrica, Suramérica y Australia.

La pezuña negra de búfalo fue importada principalmente de la India y de los países del sudeste asiático, tales como Tailandia. Este tipo de cuerno es considerablemente más duro que el de buey y, consecuentemente, su procesado resulta más lento y laborioso. Inicialmente presenta una apariencia negra o negra-azulada, pero una vez que ha sido trabajado y pulido, presenta una coloración gris acero o gris azulado. El cuerno procedente del *búfalo de agua* o *carabao* (animal muy común en Indonesia y otras islas del sudeste de Asia, donde es domesticado) presenta una coloración más pálida y lechosa que el proveniente de las otras variedades de búfalo.

En cuanto a las características estructurales del material, básicamente, el cuerno se compone de dos partes: la más externa, una capa dura de queratina, y la interior, más esponjosa y rica en grasas. Esta parte, en la época medieval, era el ingrediente básico en la fabricación de jabones. El cuerno era fácil de obtener, pero su limpieza y preparación resultaban procesos bastante lentos. Podía ser cortado con sierra, separado con un cuchillo, rallado con una cuchilla, perforado, limado, pulido. Mediante la ayuda de calor podía ser también doblado y moldeado.

En cada taller de procesado del cuerno se emplearon unas técnicas propias para su preparación; sin embargo, los principios básicos fueron universales y han sido mantenidos a lo largo de los siglos.

En primer lugar, el cuerno se dejaba almacenado en montones al aire libre o bien se mantenía en agua durante semanas, hasta que se producía la descomposición del corazón o zona interior, lo que facilitaba su eliminación. Una vez que las piezas de

¹⁰ Generalmente, el cuerno de buey es más grande y grueso que el de vaca.

cuerno eran clasificadas según tamaño y calidad, se recortaba la punta que, a su vez, era posteriormente utilizado para la fabricación de piezas pequeñas, como botones.

Antiguamente, el proceso de moldeo del material se realizaba mediante la aplicación de y calor, con la ayuda de planchas calientes que se mantenían bajo piedras de gran peso. Más tarde este proceso se llevó a cabo con prensas de tornillo, ayudado en ocasiones con la aplicación de vapor.

En el caso de que fuera necesario obtener una variedad más clarificada (por ejemplo, para imitar el carey claro en su versión moteada), las placas se recubrían con sebo y se colocaban bajo presión de un tornillo de sujeción, hasta conseguir que las vetas queratinosas y fibrosas perdieran opacidad, consiguiendo así la transparencia necesaria. A finales del siglo XIX se introdujo el empleo de las prensas hidráulicas y, de este modo, podían obtenerse planchas clarificadas con mayor facilidad.

* * * * *

IV.2.2. CAREY

El carey es uno de los materiales poliméricos históricamente más apreciados y, al igual que el cuerno, está compuesto principalmente por la proteína *queratina*. Se extrae de la tortuga marina *Hawkesbill* (*Eretmochelys imbricata*), cuyo caparazón presenta placas con dimensiones de hasta 20 o 30 cm que pueden ser laminadas mediante la aplicación de calor (a menudo se ha empleado vapor) y presión. Parece que el término anglosajón empleado para referirse a este material (*tortoiseshell*) fue acuñado en 1601¹¹, mientras que el vocablo español ya es recogido en el primer diccionario de la lengua castellana que elabora la RAE en 1729¹².

Los romanos de las clases sociales más altas utilizaban el carey en la fabricación de objetos¹³ y muebles. A partir del siglo XVIII, fue empleado en el ámbito de la ebanistería en la técnica del chapado y troquelado. Dentro del contexto de las artes decorativas, una de sus aplicaciones más significativas ha sido el denominado *Picqué*, que consistía en incrustar piezas de oro o plata sobre las láminas de carey (Fig. IV.5). Esto era posible dado el carácter termoplástico del material; esta propiedad permite que sobre el carey caliente se puedan presionar las piezas metálicas que, de este modo y una vez fría la lámina, quedan perfectamente incrustadas y fijas.

FIG. IV.5. CAJA FABRICADA CON LA TÉCNICA DENOMINADA PICQUÉ, QUE PERTENECIÓ A LA REINA MARÍA DE INGLATERRA



¹¹ A este respecto, ver *The Shorter Oxford English Dictionary*, 1980.

¹² Consultado en el *Diccionario de la lengua castellana en que se explica el verdadero sentido de las voces* [...], 1729.

¹³ Según la *Plastics Historical Society*, estos objetos llegaron a Italia desde Oriente y a través de Egipto. España fue una de las primeras naciones de Europa que comenzó a emplear el carey como elemento decorativo dentro de la artesanía del mueble, y ya desde el siglo XV fue empleado en arcones y armarios. Ver <http://www.plastiquarian.com/naturals.htm> [último acceso 25 de Abril, 2009].

Esta técnica decorativa tuvo su mayor desarrollo en Francia durante los siglos XVII y XVIII, particularmente en la manufactura de pequeños objetos tales como tabaqueras o peines. Los motivos decorativos incluían las denominadas *chinoiseries* (motivos chinos), junto con diseños geométricos y arabescos. En Inglaterra, Matthew Boulton desarrolló en 1770 métodos mecánicos para producir paneles decorados con picqué. Durante el siglo XIX, el *picqué* fue muy empleado para la realización de piezas de joyería, muchas de ellas fabricadas a máquina en Birmingham a partir del año 1872¹⁴.

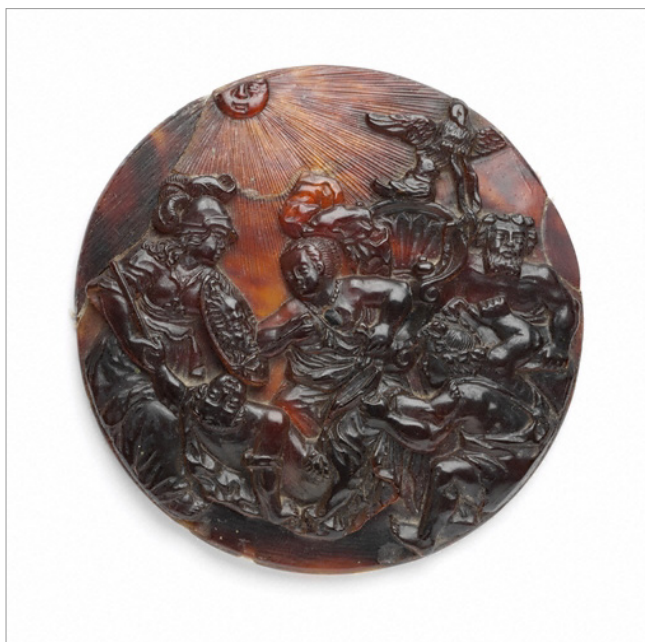


FIG. IV.6. RELIEVE FABRICADO MEDIANTE MOLDEO DEL CAREY.
FINALES DEL SIGLO XVII. FRANCIA. 8,5 CM.
CORTESÍA VICTORIA&ALBERT MUSEUM.

El carey ha sido muy empleado en la elaboración de artículos decorativos (Fig. IV.6), de tocador y también en joyería (NEWPORT, 1976:: 3). Dado que se trataba de un material muy costoso y de difícil obtención, en muchos casos fue reemplazado por cuerno y, posteriormente, por nitrato de celulosa, material mucho más económico y que, además, permitía imitar su aspecto moteado.

* * * * *

¹⁴ A este respecto, ver *piqué work*. Encyclopædia Britannica en <http://www.britannica.com/eb/article?tocId=9060149> [último acceso: 26 de Abril de 2009].

IV.2.3. GOMA LACA

La *goma laca*, también conocida como *shellac*, es una resina de origen animal extraída del recubrimiento protector secretado por la hembra del *Laccifer Lacca*¹⁵, insecto de la familia *Coccidae* nativo de la India. Estos insectos viven parasitariamente en un árbol que crece en la India y Asia meridional (*Butea frondosa*). La composición de la goma laca es bastante compleja y, hasta ahora, se han identificado tres tipos de componentes: colorantes derivados de la *antraquinona*, *hidroxi-ácidos* de estructura lineal e *hidroxiácidos cíclicos* (sesquiterpénicos)¹⁶ (PETIT ET AL, 2001: 354-355). Siguiendo el método tradicional, se extrae de los huevos, larvas, crisálidas e insectos y, posteriormente, se limpia y filtra hasta conseguir un material termoplástico que, al mismo tiempo, es muy duro y quebradizo; su coloración varía del amarillo pálido al rojo oscuro, dependiendo de su contenido en colorantes. Los orígenes del empleo de esta resina se remontan aproximadamente al año 1200 a.C. en la India, mientras que en Europa comienza a emplearse a partir del siglo XVII.

Sus disoluciones en etanol¹⁷ proporcionan películas brillantes y adhesivas, y constituyen la base del denominado "pulimento francés". Por ello, la goma laca ha sido empleada durante siglos como laca protectora y recubrimiento final para madera y metal¹⁸. En épocas más recientes, los barnices de *goma laca* han sido utilizados también para el aislamiento eléctrico en motores, así como en la composición de tintas litográficas y lacres (CHAILLEY, 1913: 439).

Hasta después de la segunda guerra mundial, fue muy empleado como material de moldeo y laminado, y también como aglutinante de otros materiales de moldeo; a este respecto, ha sido utilizado mezclado con una gran variedad de cargas tales como mica, vidrio, caucho, cerámica, pizarra, pasta de madera y también laminado con papel¹⁹. En este sentido, existen multitud de mezclas posibles basadas en el uso de goma laca, siendo las más conocidas las desarrolladas por diversos fabricantes

¹⁵ Antiguamente se conocía como *Coccus Lacca*.

¹⁶ Con el transcurso del tiempo se forman *poliésteres* que son responsables de su endurecimiento. Ver MILLS; WHITE, 1996, pp. 115-117.

¹⁷ Su solubilidad en este disolvente va decreciendo con el paso del tiempo, por lo que este tipo de películas acaba siendo insolubles en etanol.

¹⁸ A menudo se ha confundido con los lacados chinos basados en resinas procedentes del *Rhus verniciflua*, pequeño árbol asiático que produce un exudado tóxico.

¹⁹ A menudo la goma laca ha sido adulterada con resina colofonia.

estadounidenses. Así, en 1854, Samuel Peck patentó una mezcla para la elaboración de marcos fotográficos²⁰ (Fig. IV.7), en la que se emplea goma laca (PECK, 1854):

“La composición a partir de la cual se fabrica el cuerpo del marco, y al que mi invención es aplicable, se compone de goma shellac y fibras de madera u otros materiales fibrosos que resulten adecuados, teñidos con el color preciso, y son presionados entre dos rodillos calientes hasta que se conviertan en una masa que una vez caliente se vuelve plástica, por lo que puede ser presionada con un molde o matrices para conseguir la forma necesaria.”

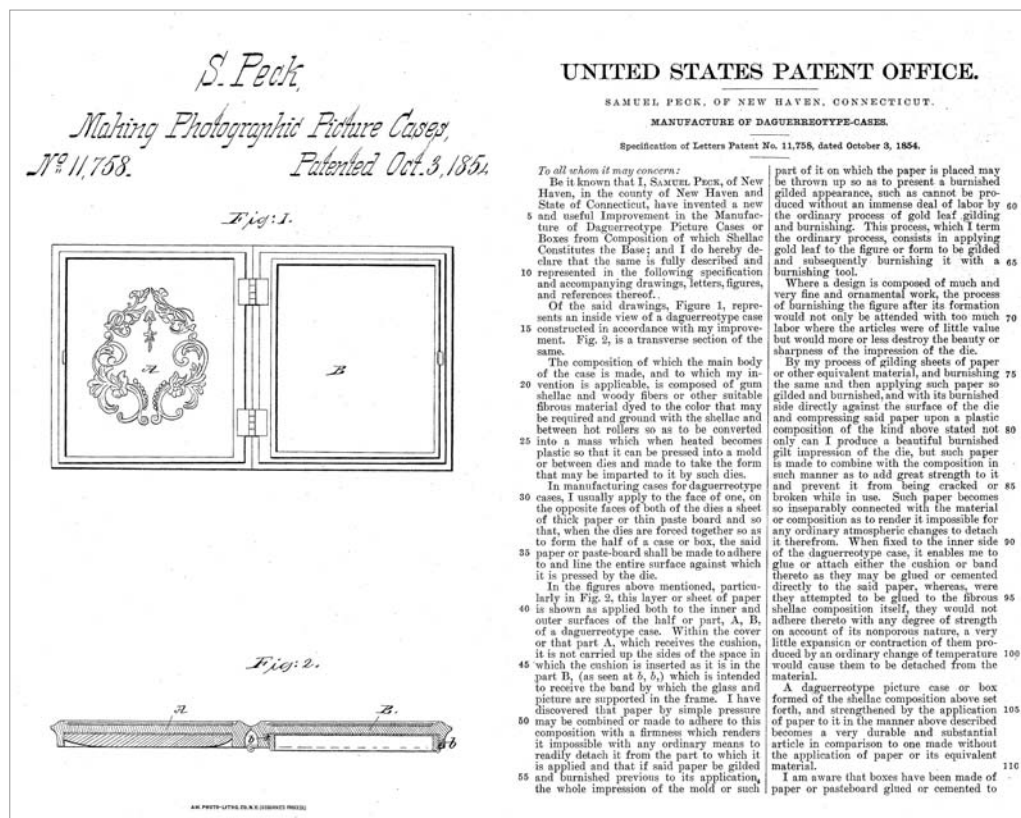


FIG. IV.7. PATENTE DE SAMUEL PECK SOBRE LA FABRICACIÓN DE MARCOS FOTOGRAFICOS. 3 DE OCTUBRE DE 1854.

²⁰ Para fabricación de marcos fotográficos, en EEUU se emplearon de modo generalizado las pastas de moldeo de goma laca. Sin embargo, en Gran Bretaña lo más frecuente era que estos marcos se fabricaran con madera recubierta de cuero repujado y dorado. Ver QUYE; WILLIAMSON, 1999, pp.5-6.

Otra patente prácticamente igual es la solicitada por Halvor Halvorson en el año 1855, que también tiene por finalidad la fabricación de marcos fotográficos (Fig. IV.8), a partir de una mezcla de *shellac* y fibras de madera (HALVORSON, 1855).

FIG. IV.8. LA PASTA DE MOLDEO DE *SHELLAC* SE EMPLEÓ TAMBIÉN PARA LA FABRICACIÓN DE MARCOS PARA ESPEJOS Y SE COMERCIALIZÓ BAJO EL NOMBRE DE *DIATITE*. EN EL REVERSO DE ESTE MARCO APARECE GRABADA LA MARCA DE LA MANUFACTURA "PATENTED DIATITE, 1868"



El británico Alfred P. Critchlow fue otro de los grandes protagonistas implicados en la historia de los plásticos de moldeo obtenidos a partir de goma laca. Critchlow emigra a EEUU y, durante la década de 1850, comienza a experimentar con las pastas de moldeo de *shellac* y de gutapercha, llegando incluso a ser considerado en como el verdadero inventor de este tipo de plásticos, tal y como apunta la *Plastics Historical Society*. En su patente de 1856 sobre la fabricación de bisagras para marcos de daguerrotipos (Figs. IV.8 y 9), Critchlow no describe, sin embargo, la mezcla exacta de *shellac* empleada y, únicamente, menciona que se trata de una mezcla “*compuesta de materiales variados, bien conocida por todos los que fabrican este tipo de marcos*” (CRITCHLOW, 1856).

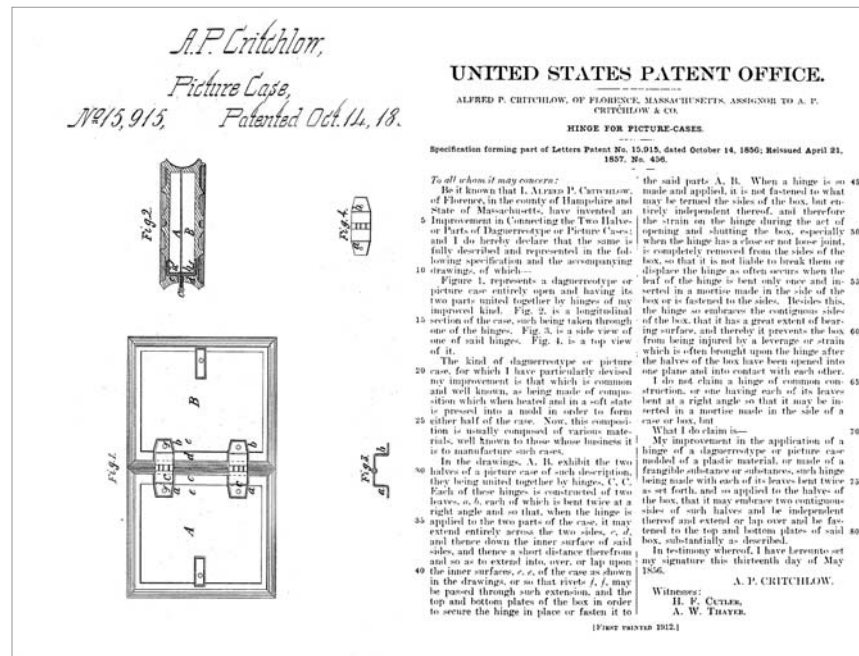


FIG. IV.8. PATENTE DE A.P.CRITCHLOW, 14 DE OCTUBRE DE 1856.

Los materiales de moldeo basados en la goma laca fueron los primeros plásticos fabricados a escala industrial y, principalmente, se produjeron en EEUU durante la década de 1850.

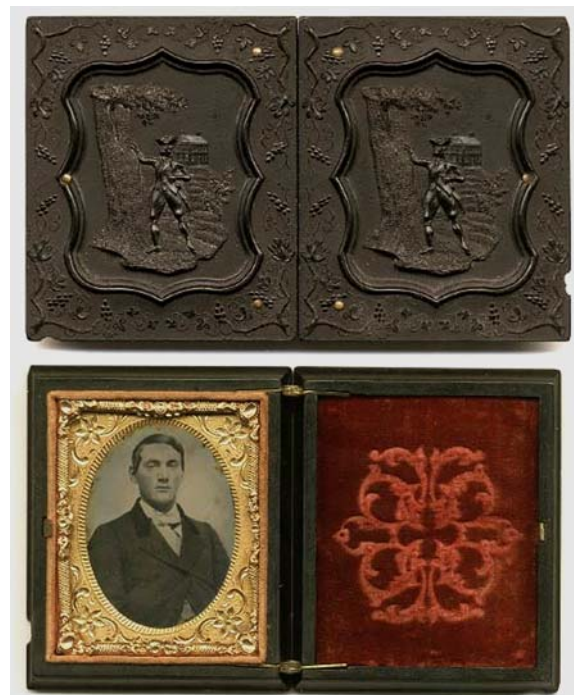


FIG. IV.9. LA PASTA DE MOLDEO CON SHELLAC Y SERRÍN FUE MUY EMPLEADA EN EEUU PARA LA FABRICACIÓN DE MARCOS FOTOGRÁFICOS, COMO ÉSTE DE BISAGRA, FABRICADO ENTORNO A LA DÉCADA DE 1860.

Se conocen aproximadamente 1000 tipos diferentes de diseños de estos marcos de daguerrotipos y ambrotipos, y sus dimensiones alcanzan como máximo 190x237 mm. La mayoría presentan etiquetas de papel adheridas en su interior con datos tales como el nombre del fabricante o el número de patente; por el contrario, son escasos los ejemplos de marcas efectuadas sobre el propio objeto. El color más habitual es el negro, si bien podemos encontrar algunas piezas en marrón rojizo u otras tonalidades oscuras. En ocasiones, este tipo de material fue conocido por la propia denominación comercial asignada por el fabricante, como es el caso del *Diatite*.

Otra de las aplicaciones más importantes de la goma laca como material de moldeo fue dentro del contexto de la fabricación de discos de gramófono de 78 rpm (Fig. IV.10). En el año 1896, Fred Gaisberg, un asistente de Emile Berliner, comienza a emplear la pasta de moldeo de goma laca, fabricada a su vez por la compañía *Duranoid* (Newark, New Jersey), para la fabricación de los primeros discos, sustituyendo de este modo a los moldeados en *vulcanita* (caucho vulcanizado).



FIG. IV.10. DISCOS DE GRAMÓFONO FABRICADOS CON UNA PASTA DE MOLDEO DE GOMA LACA A PRINCIPIOS DEL SIGLO XX.

Se han empleado multitud de formulaciones en la fabricación de estas pastas de moldeo para discos, que difieren en el número, naturaleza y dosificación de sus componentes (ST-LAURENT, 1996). Como muestra de esta situación, en las siguientes Tablas (Tablas IV.1 y VI.2) se detallan los resultados correspondientes a los análisis efectuados sobre dos muestras de discos de goma laca:

TABLA IV.1. COMPOSICIÓN DE LA PASTA DE MOLDEO DE GOMA LACA
(ISOM, 1977:719)

COMPONENTE	Tanto por ciento (%)
Goma Laca	13,5
Resina Congo ²¹	1,0
Resina Vinsol ²²	8,5
Negro Carbón	1,5
Estearato de Cinc	0,5
Carga blanca (piedra caliza de Indiana)	37,5
Carga roja (polvo pizarra roja de Pensilvania)	37,5

TABLA 2.- COMPOSICIÓN DE LA PASTA DE MOLDEO DE GOMA LACA (EJEMPLO B)
(PICKETT, 1959: 24)

COMPONENTE	Tanto por ciento (%)
Goma Laca	15,63
Resina Congo	6,51
Resina Vinsol	5,86
Negro Carbón	2,61
Estearato de Cinc	0,32
Carga blanca (CaCO ₃)	52,13
Silicato de aluminio	13,03
Borra ²³	3,91

²¹ La Resina Congo es una variedad de la resina copal; presenta una dureza media y se obtiene a partir de la variedad de árboles *Copaifera Demeusi*. Es insoluble en la mayoría de disolventes orgánicos sin tratamiento térmico previo. Forma geles transparentes con algunos alcoholes y aceites o disolventes en caliente.

²² Marca registrada de una resina termoplástica, quebradiza, oscura y de bajo coste. Se presenta en forma sólida, escamas, polvo fino y dispersión acuosa. Empleada para la fabricación de adhesivos, emulsiones, aislamientos eléctricos, tintas y plásticos. Ver HAWLEY, 1975, p. 882.

²³ Masa de fibras cortas y esponjosas que se emplea como carga en multitud de plásticos. Puede estar formada por fibras de lana, algodón, madera o rayón, que se cortan y posteriormente se trituran hasta conseguir un fino polvo.

Para la fabricación de este tipo de discos se partía de una matriz, que era un molde en negativo del disco. Como curiosidad, hay que indicar que muy pronto los propios fabricantes comenzaron a emplear materiales “reciclados”. A este respecto, se emplearon antiguos discos que no habían llegado a venderse, botellas de plástico o cualquier otro tipo de material de reciclaje que resultara adecuado (ISOM, 1977).

Hay que señalar que uno de los principales problemas técnicos que surgieron con la fabricación de los primeros discos de goma laca fue la falta de adherencia que mostraban sobre su superficie, las etiquetas de papel de forma circular en las que se especificaban los contenidos del disco. Este problema fue solventado por la patente presentada por Eldrige Johnson en el año 1900, según la cual se proponía la aplicación de la etiqueta sobre el disco recién moldeado, cuando todavía estaba caliente. Esta técnica continuó empleándose durante bastantes años (KOENIGSBERG, 2002).

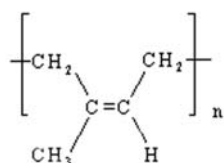
A partir de la década de 1930 este tipo de discos fueron sustituidos por los fabricados con polímeros de fenol-formaldehído (*baquelita*). En 1948 (con la llegada de los discos long-play de 45 y 33 rpm.) éstos, a su vez, fueron sustituidos por los basados en polímeros vinílicos.

* * * * *

IV.3. PLÁSTICOS DE ORIGEN VEGETAL

IV.3.1. CAUCHO NATURAL

El caucho natural es un polímero hidrocarbonato de origen vegetal²⁴, cuya unidad estructural, químicamente, responde a la fórmula del *-cis-1,4 poliisopreno-*:



Este polímero, de gran importancia industrial, se obtiene por coagulación del *látex*, dispersión acuosa que contiene un 25-40% de cis-1,4 poliisopreno. El árbol más importante del que se extrae este producto es el *Hevea Brasilensis* (de la familia *Euphorbiaceae*), conocido vulgarmente como árbol del caucho de Pará y originario de las selvas tropicales del Amazonas. Actualmente existen importantes plantaciones en el sudeste de Asia, siendo los mayores países productores Indonesia, Malasia, Tailandia, India, Sri Lanka y China.

Era sobradamente conocido por los Mayas y Aztecas (s.VI a.C), que lo utilizaban en múltiples aplicaciones. Empleaban el caucho en la elaboración de pelotas con las que jugaban haciéndolas botar a gran altura; también lo usaban para impermeabilizar las suelas del calzado, como recubrimiento de tejidos y en la fabricación de pequeñas esculturas.

Ya en el año 1736 fue introducido en Europa por Charles de la Condamine y François Fresneau, tras su viaje por sudamérica. En 1770 el químico inglés J. Priestly popularizó su aplicación para la fabricación de gomas de borrar, si bien las gomas obtenidas a partir de caucho sin tratar resultaban excesivamente duras y dañaban el papel²⁵. En este mismo año se divulga en Francia el uso de estas gomas, y Valmont de

²⁴ El caucho es un polímero que también puede tener un origen sintético, siendo un derivado del petróleo o el gas natural; la mayor parte del que se emplea en la actualidad tiene esta procedencia.

²⁵ En la actualidad, las gomas utilizadas no presentan este inconveniente, debido a la adición de plastificantes.

Bomare lo recoge en su *Dictionnaire d'Histoire Naturelle* (original del año 1770) de la siguiente manera (FIGUIER, 1873: 552):

"Se nos ha mostrado una nueva propiedad de la resina elástica [caucho natural] conocida hace tiempo en Inglaterra; ésta puede sustituir a la miga de pan para borrar los trazos realizados sobre el papel mediante lápiz negro de Inglaterra, que es el molibdeno²⁶; nosotros lo hemos comprobado y hoy todos los dibujantes lo utilizan."

En el s. XIX se intenta popularizar el uso de prendas de vestir impermeabilizadas con caucho que, debido a los inconvenientes que presentaban, no tuvieron demasiado éxito. En 1823 el escocés Mackintosh patenta el método de obtención de tejidos engomados; el sistema consistía en aplicar entre dos telas una película de caucho previamente disuelto en nafta. El producto obtenido presentaba las típicas características del caucho natural; es decir, se volvía pegajoso con el calor y quebradizo a bajas temperaturas. No obstante, fue un material muy empleado dadas las características de impermeabilización que ofrecía, tal y como queda reflejado en un texto de la época (FIGUIER, 1873: 549-558):

"Es a Mackintosh, fabricante de Manchester, al que debemos la aplicación del caucho en la fabricación de telas impermeables, cuyo uso se ha extendido rápidamente por el mundo entero. [...] Este tipo de tejidos, denominados actualmente Mackintosh, se componen de una capa de caucho extendida sobre una tela de algodón. Esta capa de caucho que recubre la tela la hace completamente impermeable a la humedad, conservando una flexibilidad que no se ha conseguido nunca con ningún otro recubrimiento hidrófugo."

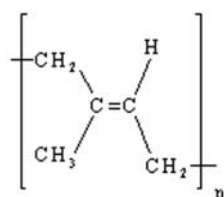
El caucho sin tratar se oxida fácilmente y es muy sensible a los cambios de temperatura; por esta razón, rápidamente se convierte en un material sumamente pegajoso y quebradizo. Por ello, tal y como se verá en el Capítulo V, el verdadero interés por este material surge a raíz del descubrimiento del proceso de vulcanización, a partir del cual se obtendrá un material de excelentes propiedades.

* * * * *

²⁶ El *molibdeno* es un elemento de color grisáceo o negro, empleado en la fabricación de lápices y tintas de imprenta.

IV.3.2. GUTAPERCHA

La *gutapercha* es un material similar al caucho natural, si bien en este caso se trata de un polímero hidrocarbonado cuya unidad estructural es el *-trans-1,4 isopreno*²⁷:



Se obtiene a partir del látex de algunos árboles del Sureste de Asia, principalmente *Palaquium Gutta* y *Palaquium Oblongifolia*. Al igual que el caucho, puede ser vulcanizado, si bien este proceso no es imprescindible para que el material sea útil.

Los primeros objetos realizados con este polímero se exhibieron en la *Royal Society of Arts de Londres* en 1843²⁸. Se suele considerar que fue el Dr. William Montgomerie, cirujano inglés, la primera persona que introdujo en Occidente la gutapercha en dicho año. Sin embargo, en realidad este mérito se debe a John Tradescant, quien retornó de sus viajes con este material en el año 1656. Lo denominó “*mazer wood*”, pero en aquel momento solo llegó a ser considerado como una mera curiosidad botánica. Fue el Dr. Montgomerie el que apreció el potencial de este material muchos años más tarde.

La primera vez que Montgomerie entró en contacto con la gutapercha fue en Singapur, en el año 1822 y tomó para su denominación el nombre malayo original: *gutta percha*. Años más tarde, comenzaría a ser consciente de las posibilidades que

²⁷ La variedad comercial del caucho natural presenta una composición aproximada del 95% de *cis-poliisopreno*, mientras que en el caso de la gutapercha su contenido en *trans-poliisopreno* es del 30 al 50%. Aunque en ambos casos la unidad estructural es la misma, el *1,4 isopreno* que responde a la fórmula molecular (C₅H₈), su diferente comportamiento (la gutapercha no presenta comportamiento elástico) se debe a la configuración espacial de sus respectivas unidades. La gutapercha endurecida se ablanda a temperaturas relativamente bajas (por debajo de 71°C) y en estas condiciones puede ser moldeada directamente o por extrusión. A temperaturas ligeramente inferiores (unos 60°C) puede ser cortada, mientras que a temperatura ambiente es un material duro.

²⁸ Algunas fuentes bibliográficas señalan que este material no se introdujo en Europa hasta 1844. Ver GERHARDT, 1856; p.409.

ofrecía el material para la fabricación de mangos y para la obtención de diferentes artículos médicos. Finalmente, y tras diversos experimentos, en 1843 Montgomerie comunica a la Junta Médica de Calcuta sus avances y, simultáneamente, los presenta ante la *Royal Society of Arts* de Londres, como ya se ha mencionado.

Esta institución reconocerá entonces los méritos obtenidos por Montgomerie, otorgándole la Medalla de Oro. Casi al mismo tiempo, el ingeniero portugués José de Almeida remite estudios similares a la *Royal Asiatic Society*, acompañados de muestras del nuevo material. Hay que señalar que los primeros experimentos realizados en Gran Bretaña con la gutapercha no tuvieron éxito, si bien en París (y siguiendo las indicaciones de Montgomerie) se consiguieron fabricar diferentes instrumentos médicos.

Una vez que se consiguió dominar el proceso de manufactura del material, Hancock y Bewley fundan en Gran Bretaña la *Gutta Percha Company*. Ya en 1846 aparecerá la primera patente que menciona este material, en la que Alexander, Cabriol y Duclos presentan un laminado de tres capas (una capa central de tela entre dos capas de gutapercha). Desde ese momento, comenzó a emplearse para moldear muchos objetos de uso doméstico como marcos, medallones, vasos y botellas e incluso como apósito antiséptico para la curación de heridas (DUPUY, 1895: 684-685).

La gutapercha presentaba tres propiedades muy interesantes como eran su comportamiento mecánico (era plástica pero a la vez dura), su excelente resistencia como aislante eléctrico y al agua²⁹, y su bajo coeficiente de expansión térmica. Cada una de estas características fue explotada en sus tres aplicaciones más relevantes. Por un lado, su comportamiento mecánico la hacía adecuada para la fabricación de bolas de golf. En segundo lugar, sus propiedades aislantes y su resistencia al agua facilitaron que se empleara en el recubrimiento del primer cable telegráfico submarino. Por último, su bajo coeficiente de expansión térmica propició su uso en los procesos de moldeo con un gran éxito.

En cuanto a su aplicación en la fabricación de bolas de golf, hay que señalar que la primera bola de gutapercha (conocidas desde entonces con el término *gutties*) fue moldeada por J. Paterson en Escocia en el año 1845. Anteriormente, se fabricaban con madera de boj o con cuero relleno de plumas, lo que hacía que su manufactura

²⁹ Estas propiedades son descritas y ensalzadas en las fuentes bibliográficas de la época. Ver FRÉMY Y TERREIL, 1885; p.785.

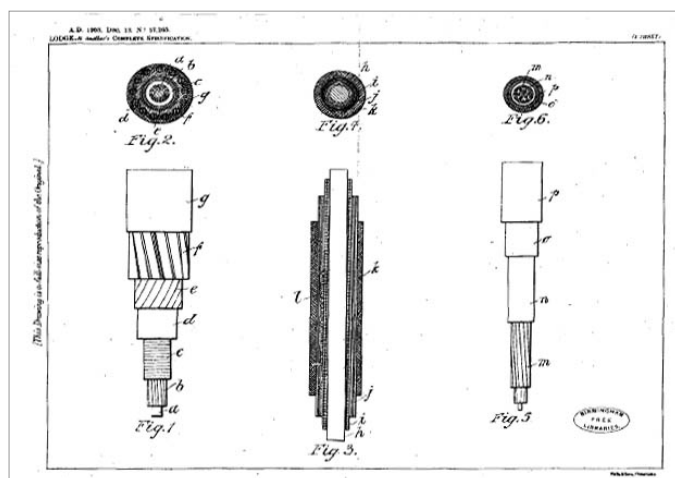
fuera lenta y costosa. La introducción de este nuevo tipo de bolas (Fig. IV.11) supuso una revolución para la práctica de este deporte.

FIG. IV.11. IMAGEN DE UNAS DE LAS PRIMERAS
BOLAS DE GOLF FABRICADAS EN GUTAPERCHA
(BLANCAS)



Pero sin duda su aplicación más importante, tal y como ya se ha mencionado, fue el recubrimiento del cable telegráfico submarino. En 1845 la Compañía inglesa *SW Silver & Co.* de Stratford diseña ya un método para la extrusión de este material, facilitando así su empleo como recubrimiento de cable. Los primeros intentos que, en los años 1850 y 1851, J. y J.W. Brett llevaron a cabo para establecer la línea de comunicación por cable entre Dover y Calais, mediante el empleo de cable recubierto con gutapercha, resultaron infructuosos. Hay que esperar hasta 1858 para que el proceso se aplique adecuadamente. Este logro se debe a C.W. Field, quien logra tender el primer cable telegráfico trasatlántico. Posteriormente aparecerán multitud de patentes (Fig. IV.12) sobre las mejoras introducidas en los cables que presentan este tipo de recubrimiento (LODGE; HARDIE, 1903).

FIG. IV.12. DETALLE DE
LA PATENTE BRITÁNICA
27,265 DEL AÑO 1903
SOBRE EL RECUBRIMIENTO
DE CABLES CON
GUTAPERCHA.



* * * * *

IV.4. PLÁSTICOS NATURALES MIXTOS

IV.4.1. PAPEL MACHÉ

Puede considerarse que uno de los primeros sistemas de moldeo por mezcla de diferentes componentes naturales es el *papel maché*, cuyo uso se extiende en Europa entre los siglos XVII y XIX, principalmente en Francia e Inglaterra.

El término francés *papier maché* se menciona por primera vez en la edición francesa de *Le Journal de L'Agriculture du Commerce* en el año 1778, y fue tomado de la traducción del término inglés *mashed paper* que aparecía en la publicación *Handmaid to the Arts* (BAWDEN, 1991: 10). Aunque el término se ha mantenido con el vocablo francés, su origen es en realidad mucho más antiguo y lejano; concretamente, procede de Oriente donde han sido preparados objetos moldeados con pasta de cartón y capas de laca desde tiempos remotos (VAN DER REYDEN ET AL, 1986)

En Inglaterra, ya en los siglos XVI y XVII, aparece un creciente interés por los objetos orientales lacados, y en libros y revistas de la época se publican instrucciones en las que se describe la preparación de este tipo de material de moldeo. En 1740 se fundan algunas fábricas y, finalmente, en 1773 Henry Clay obtiene la patente de fabricación de paneles mediante el encolado de varias capas de papel y aplicación de calor (CLAY, 1773); el proceso se describe de la siguiente forma:

"La invención consiste en la fabricación de paneles de papel para diversos fines mediante el encolado de varios papeles para la fabricación de paneles de grosor regular [...]. Una vez que el conjunto adquiere la suficiente resistencia para el propósito deseado, es aplanado y se cortan sus bordes para conseguir la forma de panel. Estas piezas de papel más tarde se fijan sobre paneles o placas y se introducen en un horno con suficiente calor como para hacerles perder su flexibilidad, al mismo tiempo que se empapan con aceite o barniz [...]. Después de ello, los papeles pueden ser cortados con diferentes formas y tratados como si fuera madera. [...] Luego se recubren con color y aceites hasta conseguir una superficie uniforme y posteriormente se lacan y barnizan."

Ya algún tiempo antes, en el año 1849, Charles Bielefeld³⁰ patentaba los paneles de *papel maché* (con unas dimensiones de 1,8 x 2,5 m. y grosor de 13 mm.) de tal resistencia que, en aquel momento, se decía que podrían constituir el soporte más duradero para pinturas y que su conservación, incluso, sería mejor que la de las pinturas realizadas sobre lienzo (BAWDEN, 1991: 12-13). Originalmente, el *papel maché* se concibió como un sustituto de la madera, ya que alcanzaba una dureza similar a la de ésta cuando se secaba en horno. Son célebres los muebles y objetos (sillas, escritorios, abanicos, etc.) de la firma inglesa *Jennens & Bettridge* (Fig. IV.15), cuya época de fabricación se desarrolla a mediados del siglo XIX, generalmente imitando los lacados orientales, como en muchas de las celebres mesas *Tilt Top*, caracterizadas por presentar un tablero de papel maché abatible (Fig. IV.13).



FIG. IV.13. MESA *TILT TOP* CON CUBIERTA DE PAPEL MACHÉ E INCRUSTACIONES DE NÁCAR INSPIRADA EN LOS LACADOS ORIENTALES (S.XIX). EN EL DETALLE DE LA DERECHA SE APRECIA QUE ESTE PANEL ESTÁ CONSTITUIDO POR LÁMINAS DE PAPEL ENCOLADAS Y TRATADAS POSTERIORMENTE CON ESMALTE, TAL Y COMO SE DESCRIBE EN LA PATENTE DE CLAY DE 1773.

³⁰ Como curiosidad, se puede señalar que en el año 1833 Bielefeld fabricó 10 casas prefabricadas para agricultores y una villa con 12 habitaciones para un cliente en Australia.

Las posibilidades que presentaba este material fueron explotadas de maneras muy diversas. Un maravilloso ejemplo de la versatilidad del papel maché es el bote que Isaac Weld construyó en 1800, en el pueblo Irlandés de Cork y que navegó por el Lago Killarney. También comenzó a emplearse como material arquitectónico a mediados del siglo XVIII, sustituyendo a las maderas talladas y, fundamentalmente, para la realización de ornamentaciones en interiores. Se utilizó para la fabricación de relieves en techos y paredes, imitando los trabajos de estuco, y generalmente se recubría con una capa de pintura blanca (THORNTON, 1993).

También se empleó en las imitaciones de molduras (tradicionalmente realizadas en madera y posteriormente doradas) de elementos tales como ventanas, puertas o cornisas (Fig. IV.14). En 1754 Augustin Berville anunciaba en Dublín que fabricaba *“un estuco de pasta que podía ser realizado en tres o cuatro días, con tanta definición, relieve y belleza, como cualquier otro estuco, con los más ricos diseños u ornamentos para techo... sin ensuciar ni dañar el mobiliario presente en la estancia”*. También afirmaba que este nuevo material era *“con mucho el más barato, no sufre desprendimientos o agrietamientos y, si es necesario, puede desprenderse del techo a voluntad y colocar nuevamente otro en su lugar”* (LONGFIELD, 1948: 57).



FIG. IV.14. DETALLE DE LOS RELIEVES
FABRICADOS EN PAPEL MACHÉ
CONSERVADOS EN LA MILES BREWTON
HOUSE. AÑO 1760.

A mediados del siglo XVIII, se desarrolló completamente ya el proceso de manufactura del papel maché para su uso arquitectónico (Fig. IV.14) y su empleo comenzó a ser bastante extendido, tal y como muestra la extensa documentación que existe al respecto (CORNFORTH, 1992). Ejemplo de este éxito es que algunos personajes muy notables de la época, como George Washington (1732-1799) y Benjamin Franklin (1706-1790) encargaron ornamentaciones de papel maché para sus casas (THORNTON, 1993).



FIG. IV.15. SILLA FABRICADA EN PAPEL MACHÉ, CA. 1850. MANUFACTURADA POR LA FIRMA INGLESA JENNENS AND BETTRIDGE..CORTESÍA VICTORIA AND ALBERT MUSEUM.



FIG. IV.16. MUÑECA REALIZADA EN PAPEL MACHÉ. PRESENTA SU ETIQUETA ORIGINAL CON LA PATENTE DE LA CASA GREINER, DEL AÑO 1872. CORTESÍA DE DENISE VAN PATTEN.

Otro de los principales usos que ha tenido el *papel maché* es la fabricación de muñecas (Fig. IV.16). Para esta aplicación se empleaba una pasta de papel crudo, fibra de madera o trapos viejos, a la que se le podían añadir cargas como la harina de arroz, centeno, puré de patata (práctica muy característica de Gran Bretaña), arcilla, arena o tiza molida. Estos materiales se aglutinaban con cola animal o de pescado, engrudo de harina, o goma arábiga. En ocasiones se ha añadido ajo u otras sustancias naturales como protección contra el ataque biológico.

Más recientemente, el empleo de este material se retoma durante un corto periodo de tiempo a principios del siglo XX, siguiendo la estética Victoriana, en los muebles de moldeados plásticos de Hans Günter Reinstein. En la actualidad, el aglutinante utilizado para la fabricación de este material de moldeo suele ser un éter celulósico (polímero semi-sintético derivado de la celulosa).

* * * * *

IV.4.2. BOIS DURCI

El *bois durci*, término tomado de la lengua francesa y cuyo significado es *madera endurecida*, se obtenía por mezcla de serrín de madera y albúmina procedente del huevo o de la sangre³¹; esta mezcla, una vez procesada, proporcionaba un plástico termoestable muy duro de color marrón oscuro o negro. Fue uno de los plásticos de moldeo naturales de mayor calidad y con él se manufacturaron una gran variedad de artículos que antes se habían fabricado con madera, marfil o gutapercha.

Como precedente de este tipo de plástico hay que señalar que, durante la década de 1830, Sebastien Lenormand fabrica una mezcla de elevada viscosidad a partir de cola de pescado, cola de Flandes³² y serrín de madera que, utilizando los moldes apropiados, permite la obtención de objetos. Sin embargo, éstos eran muy toscos y carecían de solidez (LEBRUN, 1875: 251-253).

En la fabricación del *bois durci*, y según las fuentes documentales de la época, los mejores resultados se obtenían empleando serrín de palisandro (FIGUIER, 1863: 468-470), tal y como se describe a continuación:

“Es el serrín de palisandro el que ofrece los mejores resultados. Este serrín es tamizado y luego mezclado con un 15 a un 20% de su peso en sangre líquida. La pasta que resulta es desecada en una estufa manteniendo una temperatura constante de 45°C, y es reducida entonces a un estado de polvo. Es en este estado en el que se mete en los moldes que darán la forma requerida. Estos moldes, contruidos en acero [...] tienen la fineza de detalles que debe ser luego reproducida [...] y son presionadas mediante prensa hidráulica.”

Este serrín, posiblemente junto a otras cargas (vegetales, minerales o metálicas), se mezclaba con *albúmina*; una vez seco y compactado, se moldeaba bajo calor (150-200°C) y presión, tal y como se ha descrito. El producto resultante de este

³¹ Frecuentemente, se trataba de sangre de vaca y solía ser suministrada por los mataderos de zonas limítrofes a las fábricas de *bois durci*.

³² Cola de origen animal fabricada con despojos de cabra y oveja.

proceso era un plástico termoestable muy duro de color marrón oscuro o negro³³, y fue empleado fundamentalmente como sustituto de la madera.

Figuier detalla asimismo que el producto resultante tras su moldeo es *“entonces totalmente semejante al ébano, tanto en color como en densidad”* y *“que puede ser trabajado con buril, etc., como si fuera la madera natural más dura y adquirir un pulido que le hacen ser adecuado para la confección de los más variados objetos de arte o de fantasía.”* También el autor detalla las calidades y objetos (Figs. IV.17 y IV.18) que pueden obtenerse con el *bois durci*:

“Se encuentran ahora en el comercio, y con un precio poco elevado³⁴, estatuas, medallones y objetos de arte, hechos de este material resistente e inalterable, que son muy superiores a los moldeados en arcilla o en pasta. Las cajas, los tinteros, los monederos, los marcos..., y los otros objetos delicados fabricados por estos medios no tienen nada que envidiar, tanto por su elegancia como por la finura de detalles, a las esculturas más destacadas.”

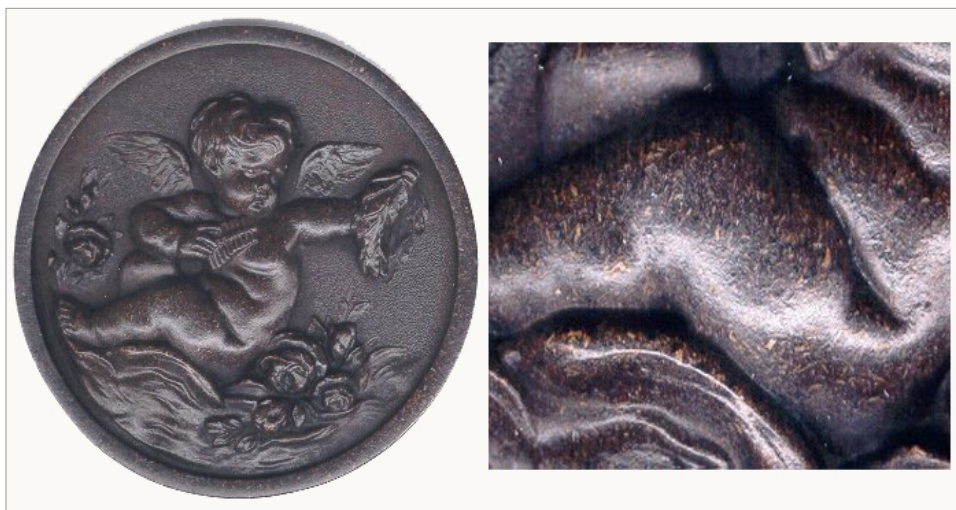


FIG. IV.17. MEDALLA MOLDEADA EN BOIS DURCI. EN EL DETALLE DE LA DERECHA SE APRECIA LA PRESENCIA DE VIRUTAS DE SERRÍN DE MADERA EMPLEADO EN SU MANUFACTURA.

CORTESÍA DE C. J. WILLIAMSON©, PLASTIC HISTORICAL SOCIETY.

³³ Dado que la coloración de este material era limitada, las piezas se adornaron con incrustaciones de cuero, latón, marfil y maderas nobles.

³⁴ Según Gaston Vermosen, uno de los grandes coleccionistas de *bois durci* a nivel mundial, en el periodo de 1860 a 1870 los precios de los tinteros variaban entre 4,5 y 100 francos franceses. Esto se traduciría en unos precios actuales comprendidos entre 15 y 300 euros. Comunicación personal de Gaston Vermosen, 12 de Marzo de 2006.

El *bois durci* se patentó en Francia y Gran Bretaña en 1855 (Patente GB 2,232) y la patente es solicitada por el francés François Lepage (FIGUIER, 1863: 468-470). Sin embargo, este material fue posteriormente desarrollado y producido a escala comercial por A. Latry en su fábrica de Grenelle, conocida como *La Société du Bois Durci*. Latry en un principio tuvo diversos problemas para poner a punto el proceso de fabricación, tal y como aparece recogido en la obra de Lebrun (LEBRUN, 1875: 252):

“No detallaremos todas las dificultades que se presentaron al señor Latry en los primeros momentos de la fabricación: éstos principalmente estaban relacionados con el modo de calentamiento y a imperfección de los moldes”.

Superadas estas dificultades iniciales, Latry introdujo diferentes variantes en el proceso de obtención de este material, lo que le permitió, a su vez, producir diferentes calidades en el producto final. Estas variantes afectaban a la dosificación de sus componentes; concretamente, la cantidad de sangre necesaria para hacer esta mezcla variaba según el tipo de material que se deseara obtener. Así por ejemplo, esta cantidad era mayor en la fabricación de un tintero que en el caso de una tapa para encuadernación (CHEVALIER, 1862: 257-258).



FIG. IV.18. DETALLE DE LA PUBLICACIÓN
THE ART JOURNAL CATALOGUE OF THE
INTERNATIONAL EXHIBITION SOBRE LA
EXPOSICIÓN UNIVERSAL DE 1867.

En las Exposiciones Universales de Londres (1862) y París (1867) se exhibieron diversos objetos moldeados con este material. Durante esta época se manufacturaron una gran variedad de artículos que antes se habían fabricado con madera, marfil o gutapercha. Los artículos moldeados con *bois durci* respondían a los gustos de la época; elementos clásicos y rococó, unidos al recién introducido *Art Nouveau*, con sus influencias orientales. En cuanto al moldeo de medallas (muy habitual en este tipo de material) se han realizado fundamentalmente dos tipos: por un lado, medallas circulares generalmente de 115 mm. de diámetro, que mostraban a personajes insignes de la época, o bien medallas ovaladas, con dimensiones variadas. El relieve de dichas piezas podía alcanzar una profundidad de hasta 10 mm. (QUYE; WILLIAMSON, 1999: 7).

Los moldes a menudo eran realizados por importantes medallistas o grabadores, si bien no se firmaban, por lo que a menudo no se conocen los datos exactos de la autoría de cada pieza. La mayoría de los artículos carece de marca, si bien en algunas piezas se encuentra la inscripción “*bois durci*” (Fig. IV.19).



FIG. IV.19. DETALLE DE LAS MARCAS DEL MATERIAL QUE APARECEN EN ALGUNAS PIEZAS DE BOIS DURCI. CORTESÍA GASTON VERMOSEN.

La euforia provocada por las posibilidades que ofrecía este material se tradujo en su aplicación para fines tan sorprendentes como la fabricación de adoquines para pavimentar las calles (ACADEMIE DES SCIENCES, 1884: 452). La producción industrial de *La Société du Bois Durci* cesa finalmente con la absorción de la compañía por parte de *MIOM (La Manufacture d'Isolants et Objets Moulés)*, fundada en el año 1898. Esta nueva compañía continuará fabricando objetos de *bois durci* hasta el año 1920, época en la cual el mercado es invadido por materiales plásticos totalmente novedosos, tales como el *fenol-formaldehído (baquelita)*.

* * * * *

IV.4.3. LINÓLEO

El linóleo es producido a nivel industrial en Alemania alrededor de 1883 (HUFNAGL, 1998: 12-13), si bien una primera patente de este compuesto ya había sido solicitada en Gran Bretaña en el año 1860 por parte de Frederick Walton (WALTON, 1860). En 1864 se establecía en Londres la primera compañía para la producción del linóleo bajo el nombre de *Walton, Taylor & Co.*

El método de fabricación inicial (WALTON, 1860) proponía el uso de aceites secantes (*aceite de linaza con acetato de plomo* al 5-10%) disueltos en disolventes orgánicos que, una vez habían sufrido un proceso de oxidación, se "*convertían en cuerpos resinosos*" y se podían aplicar sobre diversos textiles a modo de recubrimiento.

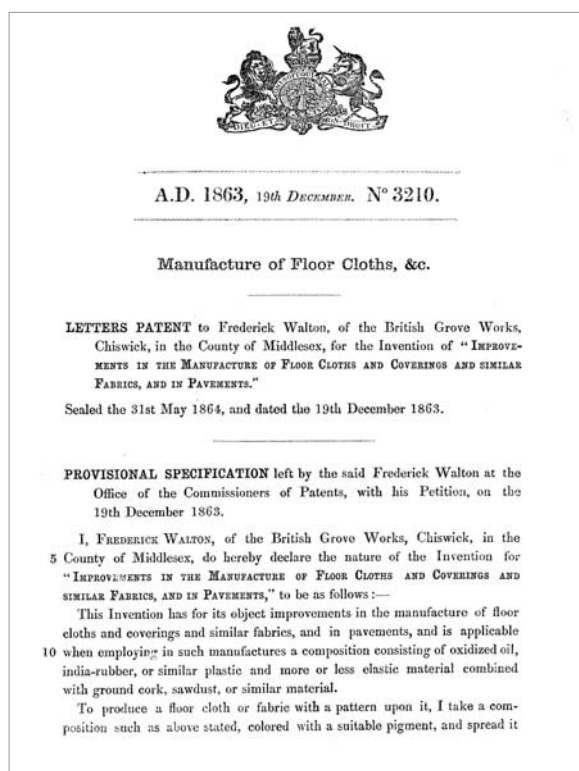


FIG. IV.20. PATENTE DE FREDERICK WALTON SOBRE LA FABRICACIÓN DEL LINÓLEO (GB 3210), DEL AÑO 1863, CON EL TÍTULO *MANUFACTURE OF FLOOR CLOTHS*

Posteriormente, se mejoró este proceso y se propuso la adición a dicho aceite secante de elementos tales como *benzol*, *nafta* o *destilados del carbón*, así como de gomas tipo *copal* o *kauri* (WALTON, 1861). A lo largo de sucesivas patentes, Walton fue perfeccionando aún más el sistema de fabricación del linóleo y finalmente

estableció que los componentes más adecuados para su manufactura eran los siguientes (WALTON, 1863; 1865) (Fig. IV.20):

"4 partes de aceite de linaza oxidado, 1 ½ parte de resina (caucho natural), 1 ½ parte de goma kauri, una carga del tipo polvo de corcho o serrín (cantidad variable según la consistencia requerida) y pigmento."



FIG. IV.21. PETER BEHRENS, 1906. SELLO FABRICADO CON LINÓLEO

Tras el cambio de siglo, e inspirada por el carácter bidimensional del arte Jugendstil, la industria de este sector organizó concursos de diseño empleando específicamente este material. Renombrados diseñadores como Peter Behrens (Fig. IV.21), Bruno Paul, Joseph Hoffmann y Albin Müller fueron capaces de conseguir un “estilo linóleo” (HUFNAGL, 1998: 13).

En la actualidad este material sigue teniendo una gran aceptación y la definición que del mismo aparece recogida en diccionarios científicos, tiene gran relación con los métodos de fabricación que se desarrollaron en las primeras épocas de su manufactura.

Así, según el *Chambers Diccionario Científico y Tecnológico* (TWENEY; HUGUES, 1979: 969):

"el linóleo es un "material empleado para cubrir pavimentos, de uso muy extendido, fabricado por impregnación de una base de tejido alquitranado, con un cemento linológico. Este cemento está hecho con aceite de linaza oxidado (linoxina) mezclado con resinas (p. ej. goma kauri) y materiales de relleno (p. ej. corcho) y tiene que sufrir un prolongado proceso de maduración antes de poder ser aplicado al tejido."

A su vez, en el *Diccionario de Química y Productos Químicos* de Hawley (HAWLEY, 1975: 519) se indica que:

"es un producto compuesto de una fibra vulgar reforzada con una mezcla de aceite de linaza, llena de alcornoque y colofonia y otro aglutinante, más los colorantes que se deseen."

* * * * *

IV.4.4. PLÁSTICOS MOLDEADOS EN FRÍO O BITUMINOSOS

Resultan escasas las referencias bibliográficas sobre este tipo de materiales; entre ellas, encontramos las referencias de Brydson (BRYDSON, 1989: 819-820) y Morgan (MORGAN, 1991: 20), según el cual los plásticos moldeados en frío o bituminosos son una variedad de materiales aparecidos en 1909 compuestos de una carga, normalmente *fibras de asbesto con tierras diatomeas* (pero a veces con cargas orgánicas como el serrín), junto con otros ingredientes y un aglutinante orgánico, normalmente *bitumen*³⁵. Habitualmente entre estos ingredientes también figuraban diversas cargas inertes y/o fibrosas³⁶, un aceite secante y un secativo (habitualmente *naftenato de cobalto*) (BRYDSON, 1989: 820). Se moldeaban con la ayuda de una prensa y con la aplicación de calor moderado o en frío³⁷; después se calentaban en estufa durante periodos largos (superiores a 24 horas) a temperaturas elevadas.

El término “bituminoso” puede dar lugar a ciertas confusiones, dado que el bitumen se refiere en su sentido más amplio a los hidrocarburos líquidos y sólidos, mientras que su acepción popular se limita a este material en su forma sólida o semi-sólida (BRYDSON, 1989: 819). El bitumen se produce de modo natural y puede ser considerado como derivado del petróleo; los bitúmenes nativos más puros normalmente se conocen como *asfaltitas* e incluyen la *gilsonita*³⁸, muy empleada para composiciones de moldeo.

Los objetos moldeados en frío presentaban normalmente color negro u oscuro. Las aplicaciones más características las encontramos en interruptores de electricidad, carcasas de baterías y otros objetos domésticos tales como mangos de cazuelas o tiradores. Se utilizaron fundamentalmente por su precio económico y resistencia al

³⁵ Ocasionalmente, se han empleado como aglutinante resinas sintéticas tales como el fenol-formaldehído. Si la aplicación requiere de una gran resistencia a la temperatura (800°C), también se ha empleado un aglutinante refractario como el Cemento Portland. Ver MORGAN, 1991, p. 20.

³⁶ Las cargas fibrosas se empleaban para dotar de una mayor resistencia; las fibras de asbesto se emplearon habitualmente para la fabricación de carcasas de batería. Otras posibles cargas eran el serrín, fibras de lana o virutas de corcho. Ver BRYDSON, 1989, p.820.

³⁷ También podía moldearse con temperaturas superiores: así, Brydson menciona temperaturas en torno a los 150-200°C. *Ibidem* nota ant.

³⁸ La gilsonita o uintaíta es una variedad del asfalto natural que se encuentra en el valle de Uinta (Utah, EEUU) formando masas globulares de hidrocarburo sólido negro y brillante. Ver COLLOCOTT, 1979, p.1626.

calor (hasta 250°C) y a la combustión. Su popularidad se fue perdiendo, especialmente, en favor de los *plásticos fenólicos*.

* * * * *

CAPÍTULO V

HISTORIA Y TECNOLOGÍA DE LOS
PLÁSTICOS SEMI-SINTÉTICOS

CAPÍTULO V. HISTORIA Y TECNOLOGÍA DE LOS PLÁSTICOS SEMI-SINTÉTICOS

V.1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros de origen semi-sintético se obtienen a partir de polímeros de origen natural o biopolímeros en cuya estructura se introducen modificaciones de tipo químico, las cuales son responsables de importantes variaciones en sus propiedades originales.

Los primeros polímeros semi-sintéticos se obtuvieron de forma totalmente fortuita y los químicos de la época realmente no conocían el tipo de producto obtenido, ni las modificaciones estructurales provocadas en la composición del material de partida. A este respecto, hay que destacar que en aquel momento todavía no se había introducido el concepto de polímero tal y como se conoce en la actualidad y, lógicamente, tampoco las características generales de las estructuras poliméricas¹.

En realidad, como ya se ha mencionado en el caso de algunos de los plásticos de origen natural, la aparición de los primeros polímeros semi-sintéticos tuvo su origen, en gran medida, en la necesidad de sustituir aquellos productos naturales que resultaban caros y escasos, tales como el marfil y el carey. A esta consideración se añade el hecho de que la introducción de los mismos permitía su obtención industrial a gran escala, dando así respuesta a la creciente necesidad de abaratar los gastos de producción de la mayoría de objetos de uso cotidiano. Además, estos nuevos plásticos permitieron suplir la demanda de fabricación de nuevos productos a los que los materiales naturales no daban la solución adecuada: materiales que pudieran someterse al agua sin que se alteraran bruscamente sus propiedades, que fueran transparentes, que permitieran su fabricación en forma de película o en láminas extremadamente finas, etc.

¹ El concepto actual de *polímero* fue introducido por el químico alemán Staudinger en 1920; en principio sus ideas no fueron bien acogidas, pero los numerosos estudios que durante los años posteriores realizó sobre la estructura y propiedades de una serie de polímeros, le permitieron confirmar sus hipótesis, que ya en el año 1930 fueron totalmente aceptadas. En 1953 Staudinger recibe el Premio Nobel por sus aportaciones en el campo de la química de los polímeros.

El segundo gran responsable de los avances experimentados en este campo fue el químico alemán Carothers que, durante la década de los años 30, estudió los mecanismos a través de los cuales tiene lugar el proceso de polimerización; estableció la diferencia entre la *poliadición* y la *policondensación*, introdujo el concepto de funcionalidad de los monómeros, así como su relación con la estructura del polímero formado y sus propiedades.

Inicialmente, los primeros plásticos semi-sintéticos no sólo imitaban los materiales antiguos, sino que también tomaron las formas y diseños propios de los materiales del pasado. El interés por estos nuevos materiales se fue incrementando, de modo que en 1858 aproximadamente el 8% de las patentes británicas mencionaban las palabras “composición para moldear” o “plástico”.

Es en la segunda mitad del siglo XIX cuando comienzan a obtenerse este tipo de sustancias macromoleculares, las cuales, dependiendo del tipo de biopolímero de partida, pueden dividirse en tres grandes grupos: caucho vulcanizado, derivados celulósicos y derivados proteicos (también denominados plásticos de *caseína*).

Dentro del grupo de los derivados celulósicos, se encuentran el nitrato y el acetato de celulosa; ambos son materiales que presentarán una gran importancia industrial a partir de la segunda mitad del siglo XIX y durante la primera del siglo XX. En un principio, su proceso de manufactura planteó grandes dificultades, pero con el paso de los años los avances efectuados en dichos procesos permitieron que se obtuvieran plásticos con interesantes propiedades y múltiples aplicaciones (GARCIA; SAN ANDRÉS, 2002).

Además, tal y como se verá a lo largo de este capítulo, el desarrollo de los mismos conllevó la aparición de las primeras fibras semi-sintéticas, lo que significó una revolución en la industria de los tejidos que, hasta aquel momento, carecía de alternativas que permitieran sustituir a las fibras de origen natural, tales como la lana, el algodón o la seda.

* * * * *

V.2. CAUCHO VULCANIZADO

Tal y como se ha señalado en el capítulo anterior, la gran sensibilidad del caucho natural a los cambios de temperatura impedía su utilización práctica, por lo que el descubrimiento del *proceso de vulcanización*² supuso una gran revolución a todos los niveles.

Según Morgan (MORGAN, 1991:17), la vulcanización de la goma con azufre fue descubierta de un modo independiente por Hancock en Inglaterra y Goodyear en EEUU alrededor de 1839, aunque el material obtenido no fue patentado hasta algunos años después. Ciertos textos de la época se refieren también al descubrimiento simultáneo de la vulcanización del caucho en ambos países (CHEVALIER, 1862:159). Sin embargo, otros autores (FIGUIER, 1873: 557) mencionan que Goodyear fue el verdadero descubridor de dicha sustancia, si bien la patente en Gran Bretaña fue solicitada por Hancock, y posteriormente concedida, después de que éste consiguiera conocer (mediante el análisis de una muestra) el tratamiento de vulcanización llevado a cabo por Goodyear años antes. Por ello, el intento de Goodyear para patentar esta sustancia en Gran Bretaña en el año 1844 fue en vano, aunque sí logró obtener la patente estadounidense.

En realidad, el primer gran avance de Charles Goodyear³ en relación con este material comienza con la producción de láminas de caucho, hecho por el que en 1835 recibió la medalla de plata del *Mechanics Institute* de Nueva York. Sin embargo, este tipo de láminas presentaba los problemas habituales del caucho natural: se volvían pegajosas con el calor y quebradizas por acción de las bajas temperaturas (KAUFFMAN, 2001).

En 1838, Goodyear adquiere la compañía *Tagle India Rubber of Woburn*, propiedad de Nathaniel M. Hayward. Éste ya había empleado el azufre en el proceso

² El término “vulcanización”, en referencia a Vulcano (el dios romano del fuego), fue introducido por un amigo de Goodyear llamado William Brockedon, que denominó así este proceso ya que durante el mismo el caucho era sometido a elevadas temperaturas.

³ Goodyear, descendiente de una familia de inventores, registró durante el periodo de 1830 a 1834 seis patentes en relación a diversos inventos mecánicos. Ya desde el principio de su carrera, comenzó a interesarse por las posibilidades que ofrecía el caucho, material que introdujo sin éxito en algunos de estos inventos. Hay que señalar asimismo que Goodyear carecía de conocimientos de química y trabajó siempre por el método de ensayo-error. Ver KAUFFMAN, 2001.

de manufactura de algunos objetos; concretamente, de forma ocasional había tratado con polvo de azufre la superficie de algunos tejidos de caucho y posteriormente los había expuesto al sol. Hayward patentó este proceso, al que bautizó como “solarización”, y vendió los derechos del mismo a Goodyear. No obstante, las temperaturas alcanzadas mediante la exposición a la radiación solar no eran suficientes para conseguir la vulcanización del caucho, por lo que nunca llegó a obtener un material con las propiedades adecuadas.

Cinco años más tarde, en 1844, tras numerosos experimentos que resultaron infructuosos, Goodyear colocó accidentalmente una mezcla de caucho con azufre y óxido de plomo (PbO) en una estufa; el resultado fue una goma elástica y resistente que no se veía afectada por el calor (Fig. V.1).



FIG. V.1. ILUSTRACIÓN QUE REPRESENTA A GOODYEAR EN EL MOMENTO DEL DESCUBRIMIENTO DEL PROCESO DE VULCANIZACIÓN (TOMADO DE ALLEN, 1949)

La obtención de este *caucho vulcanizado* supuso una revolución industrial ya que se trataba de un material que presentaba múltiples aplicaciones, siendo especialmente importante en la industria del automóvil⁴. Durante los años 1841 y 1843

⁴Actualmente, alrededor del 70% de la producción del caucho se utiliza en la fabricación de neumáticos.

fueron fabricados diversos tipos de láminas y otros objetos. Ya en 1844 el proceso de preparación y vulcanización queda recogido en forma de patente (GOODYEAR, 1844):

"El principal descubrimiento consiste en la combinación de azufre y blanco de plomo con el caucho y el posterior tratamiento del compuesto a la acción del calor con temperatura regulada, de modo que la mezcla sometida a la acción de la temperatura queda alterada y no se ablanda por acción de la radiación solar o temperaturas por debajo de las empleadas en su preparación (132°C) y no se ve tampoco afectada negativamente por la exposición al frío."

En 1851 numerosos objetos fabricados con este material pudieron ser contemplados en la primera Exposición Universal de Londres, junto con algunos otros fabricados con *gutapercha vulcanizada* (material químicamente similar). Una publicación sobre dicha exposición se refería a *"la aplicación del azufre y del carbonato de plomo, que produce una materia denominada caucho vulcanizado, que adquiere por este proceso una increíble elasticidad"* (COMMISSION FRANÇAISE SUR L'INDUSTRIE DES NATIONS, 1858: 490).



FIG. V.2. ILUSTRACIÓN DEL PABELLÓN DE VULCANITA DE CHARLES GOODYEAR EN LA EXPOSICIÓN UNIVERSAL DE LONDRES EN 1851.

CORTESÍA DE LA NORTHWESTERN UNIVERSITY LIBRARY.

El pabellón de la *Vulcanita*⁵ (Fig. V.2), presente en esta Exposición Universal, fue realizado enteramente empleando este material y tuvo un gran impacto, tal y como reflejan los textos de la época (PIERCE, 1866: 168):

“Por primera vez en Europa, [Goodyear] ha expuesto artículos y elementos decorativos hechos con goma endurecida, instrumentos musicales y globos de gran belleza, inflados con aire y gas, desde doce pulgadas a tres o incluso seis pies de diámetro, flotando por el aire, entre otras muchos elementos útiles u ornamentales del mismo material. Estos objetos de goma se expusieron en un espacio muy elegante de puertas abiertas, realizado con goma endurecida, ornamentado con preciosos tallados, alfombrado y decorado con artículos de este mismo material.”

La adición de azufre en proporciones superiores al 25%, da lugar a la obtención de una goma extremadamente dura. Esta goma fue producida por Goodyear a partir de 1853, y se comercializó bajo la denominación de *Ebonita*, debido a que presentaba un aspecto similar al del ébano. Este material, de color negro o marrón muy oscuro y de carácter rígido y duro, podía ser pulido como el ébano. Se empleó como aislante eléctrico y para recubrimientos; asimismo, se ha empleado para fabricar botones, instrumentos musicales, escribanías (Fig. V.3) y artículos de joyería, entre otros.



FIG. V.3. ESCRIBANÍA
FABRICADA EN EBONITA,
c. 1880.

⁵ El caucho vulcanizado fue comercializado con las denominaciones de *Vulcanita* y *Ebonita*.

La descripción de su proceso de fabricación y las propiedades del material obtenido, se detallan en un texto referido a los objetos de *ebonita* que también se mostraron en la Exposición Universal de Londres del año 1862 (CHEVALIER, 1862: 162), y en el que se recoge lo siguiente:

"El caucho endurecido, al que los ingleses dan el nombre de Ebonita, se obtiene por exposición a una temperatura de 173°C de una pasta de caucho a la que se incorpora de un 20 a un 38% de su peso en azufre⁶. El calentamiento, prolongado durante un tiempo que varía entre 7 y 12 horas, bajo una presión de 4 a 5 atmósferas, proporciona una sustancia que, tras el pulido, tiene el aspecto del ébano con la más bella coloración negra, sin defectos."

Hay que señalar que muchos de los materiales basados en la vulcanización del caucho presentaban en su composición cargas, que modificaban las propiedades finales del polímero y abarataban el coste final del producto. Ejemplos de estas cargas son la cal, la creta, el yeso, el litargirio o el sulfato de bario (CHEVALIER, 1862: 160).

En los años siguientes, se siguieron perfeccionando los procesos de manufactura del caucho vulcanizado. Así, se establece un sistema en el que la mezcla de azufre y caucho era calentada durante varias horas a temperaturas de 250 a 300°C; este tratamiento se aceleraba sometiendo la mezcla a una presión de 50 psi⁷. Para fabricar aislantes eléctricos y otros objetos moldeados, la acción simultánea del calor y la presión se lograban empleando una prensa hidráulica y, si se querían obtener láminas, se empleaba un recipiente equipado con calentamiento a vapor denominado vulcanizadora (MEIKLE, 1997: 39) (Fig. V.4).

Como ya se ha mencionado, el caucho vulcanizado y coloreado también se distribuyó bajo el nombre de *vulcanita* en Gran Bretaña. También se obtuvo una versión blanqueada de este material, que fue utilizada alrededor de 1860 como sustituto del cuerno y el marfil. Este producto admite la adición de sustancias coloreadas, circunstancia que amplía sus posibilidades de aplicación; así por ejemplo, la versión con coloración rosa fue empleada en la fabricación de dentaduras postizas

⁶ Otras fuentes mencionan la necesidad de emplear la mitad del peso del caucho en azufre. Ver WATTS, 1872, p.740.

⁷ 1 psi (pound per square inch) equivale a c.6894 pascales.

(Fig. V.5), y durante los años 20 se utilizó para la fabricación de plumas estilográficas, siendo muy características las que presentaban un acabado de aguadas en rojo y negro.

FIG. V.4. MÁQUINA VULCANIZADORA DE LA FIRMA MORGAN&WRIGHT

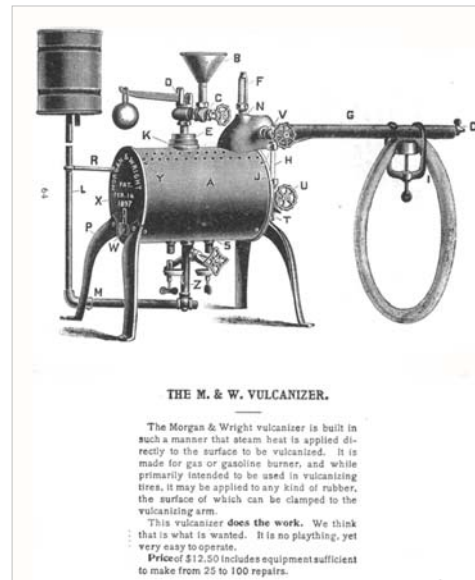


FIG. V.5. UNA DE LAS PRIMERAS DENTADURAS POSTIZAS FABRICADAS CON CAUCHO VULCANIZADO.

Una parte importante de la historia de este material es la que reflejan las numerosísimas batallas legales que surgieron en torno a su fabricación. El proceso de obtención del caucho vulcanizado apenas se modificó con el paso de los años y,

además, era un proceso muy sencillo. Esta circunstancia propició que numerosas personas comenzaran a fabricarlo sin pagar los correspondientes derechos a su inventor; por esta razón, Goodyear pasó gran parte de su tiempo implicado en resolver los aproximadamente 60 litigios planteados por infringir su patente.

De todos estos litigios, el más conocido fue el denominado “Caso Great India Rubber”, en el que la compañía de Goodyear, la Shoe Associates, se personó contra Horace H. Day, por vulnerar sus patentes. Este caso resultó finalmente ser el más largo de la historia del siglo XIX y recibió una gran cobertura de prensa, dado que el abogado de Goodyear fue Daniel Webster (1782-1852), secretario de estado de la época.

Originariamente, todas las variantes de *caucho vulcanizado* se obtuvieron a partir de caucho natural, pero a partir de los años 30 se han basado mayoritariamente en cauchos de origen sintético⁸. En la actualidad, aproximadamente el 60 ó 70% de la producción se dedica a la fabricación de neumáticos.

* * * * *

⁸ A principios del siglo XX y debido al incremento de su demanda, se planteó la necesidad de sustituir el caucho natural por otro material de características similares, pero de origen sintético. El primer caucho sintético de interés fue obtenido por Hoffman en Alemania y empleado en la 1ª Guerra Mundial. Se obtuvo por polimerización del butadieno y no dio buen resultado. Durante los años 30, Alemania continúa sus investigaciones sobre la polimerización del butadieno; el empleo de sodio como catalizador del proceso permitió obtener el caucho conocido como BUNA. Sin embargo, los mejores resultados se obtuvieron a partir de copolímeros de butadieno y estireno (BUNA-S) o acrilonitrilo (BUNA-N). Actualmente existe una gran variedad de cauchos sintéticos, que presentan algunas cualidades similares a las del caucho natural; sin embargo, hay que señalar que en conjunto sus propiedades no alcanzan el mismo nivel de comportamiento que el caucho natural. Asimismo, al igual que el caucho natural, para su uso es preciso someterlos al proceso de vulcanización. Ver VIAN, 1994, p.505.

V.3. DERIVADOS CELULÓSICOS

V.3.1. NITRATO DE CELULOSA

Los antecedentes relacionados con la historia de este material comienzan en el año 1833 con las investigaciones del francés Henri Braconnot sobre el efecto del ácido nítrico concentrado sobre la fécula de la patata. El resultado fue un almidón nitrado, al que dio el nombre de *xyloidine*. Cinco años más tarde Théophile-Jules Pelouze, también químico francés, investigó sobre una reacción similar sobre el papel, cuyo resultado era una celulosa nitrada (FRIEDEL, 1983:4). Tanto las modificaciones químicas provocadas, como la estructura de los productos obtenidos no se conocieron realmente en profundidad y, lamentablemente, en aquel momento tampoco fueron conscientes de las posibilidades que estos materiales ofrecían.

En realidad, el *nitrato de celulosa* fue obtenido por el químico sueco Christian Friedrich Schönbein (profesor de química de la Universidad de Basel) en el año 1845, y este acontecimiento tuvo lugar de forma totalmente fortuita. Este investigador estaba trabajando en la cocina de su casa cuando accidentalmente derramó un frasco que contenía una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico; recogió el líquido derramado con un paño de algodón y, al ponerlo a secar, éste se inflamó espontáneamente⁹. Había obtenido un *nitrato de celulosa* de elevado grado de nitración¹⁰, también conocido como *algodón pólvora* o *piroxilina*, material altamente inflamable precisamente debido a su alto grado de nitración (*di, trinitrato de celulosa*)¹¹.

La razón de que el descubrimiento de Schönbein tuviera mucha más repercusión e importancia que los de sus predecesores se debe al perfeccionamiento del proceso de preparación del producto final. No se podía conseguir una nitración completa de la celulosa únicamente por la acción del ácido nítrico, sino que debían

⁹ El 11 de Marzo de 1846, Schönbein presentó en Basel su descubrimiento, proponiendo su uso como explosivo. Ver FRIEDEL, 1983, p.4.

¹⁰ El grado de nitración se controla mediante la presencia de agua, es decir a partir de la concentración del HNO₃ y la adición de deshidratantes. En este caso, como agente deshidratante se emplea H₂SO₄ concentrado.

¹¹ El máximo grado de nitración supone un 14,15% de contenido en nitrógeno; en el caso del algodón pólvora o piroxilina este contenido es del 13%.

añadirse otro tipo de sustancias para conseguir eliminar el agua generada en el proceso.

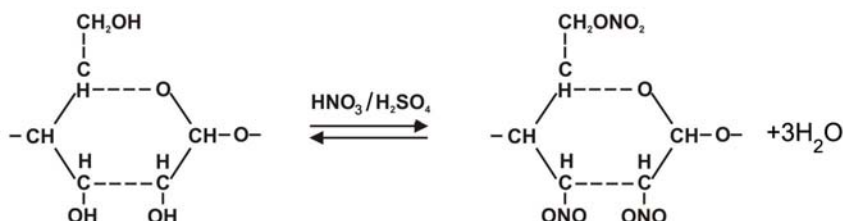


FIG. V.6. REACCIÓN DE NITRACIÓN SOBRE LA CELULOSA PARA FORMAR TRINITRATO DE CELULOSA.

Para lograr este efecto, Schönbein utilizó una mezcla de ácido nítrico-ácido sulfúrico (Fig. V.6), tal y como aparece recogido en su patente americana¹² (SCHÖNBEIN, 1846) (Fig. V.7):

“El descubrimiento para el que reclamo esta patente consiste en:

El tratamiento de fibras vegetales y otras sustancias orgánicas con una composición análoga a éstas, mediante una mezcla de ácido nítrico con 1.5 de gravedad específica y ácido sulfúrico con un 1.85 de peso específico [...]

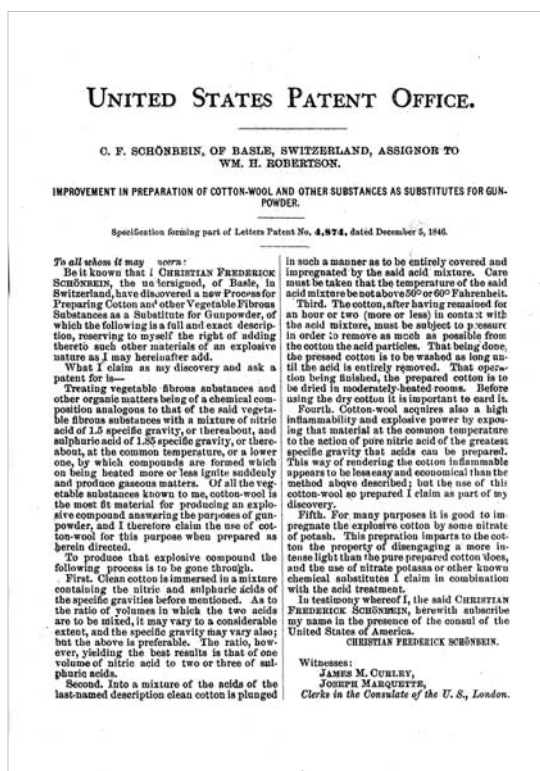
El algodón ya limpio se somete a inmersión en una mezcla que contiene ácido nítrico y sulfúrico con la gravedad específica que antes se ha mencionado. La proporción de volúmenes en el que los ácidos deben mezclarse, pueden variar en gran manera, así como también se puede variar la gravedad específica, pero siempre es preferible variar la primera.”

Originariamente y debido a su inflamabilidad, el nitrato de celulosa fue utilizado como explosivo¹³ (SCHMIDT, 1870: 212-214). Sin embargo, presentaba otras curiosas propiedades que interesaron a algunos investigadores del momento.

¹² La patente británica la presenta su representante en 1846 (Patente GB 11,407).

¹³ El algodón pólvora se empleó como explosivo fundamentalmente durante la década de 1860. La historia de este material está marcada por la gran cantidad de accidentes y explosiones acaecidas en las fábricas de algodón pólvora; este material no era estable térmicamente a temperaturas superiores a 150°C. Una vez que se producía su descomposición, formaba productos que

FIG. V.7. PATENTE DE ESTADOUNIDENSE
SOLICITADA POR C.F. SCHÖNBEIN SOBRE LA
OBTENCIÓN DEL ALGODÓN PÓLVORA, DEL AÑO
1846.



En 1846 se obtiene un *nitrato de celulosa* con menor grado de nitración (*mono, dinitrato de celulosa*)¹⁴ y soluble en una mezcla de éter/alcohol; de esta forma se preparaba una disolución transparente de aspecto gelatinoso, conocida como *colodión*. Este producto tenía múltiples aplicaciones, todas ellas basadas en la formación de una película transparente, tras la rápida evaporación del disolvente. Su primera utilización fue en el tratamiento de protección de heridas y quemaduras, y en la obtención de películas fotográficas.

Este último uso del colodión, el más extendido y famoso, se remonta a 1851, año en el que Scott Archer introdujo un proceso fotográfico en el que se empleaba esta

catalizaban y aceleraban aún más este tipo de reacción; el resultado de este proceso era, finalmente, la explosión del material.

En 1884 Paul Vielle consiguió una sustancia muy adecuada para su empleo como explosivo, que resultaba de incorporar a la nitrocelulosa una mezcla de éter y alcohol hasta conseguir una masa gelatinosa, con la que formaba láminas que posteriormente eran cortadas. Una vez que había evaporado completamente el disolvente, se convertía en un material denso y duro, con aspecto similar al cuerno. Este material fue muy empleado como munición de diferentes tipos de armas. Ver *nitrocellulose* en Encyclopædia Británica, <http://www.britannica.com/eb/article?tocId=9055946> [último acceso 11 de mayo de 2009]

¹⁴ Su contenido en nitrógeno puede alcanzar el 11% (*dinitrato de celulosa*).

sustancia y que también se conoció como “proceso de colodión húmedo”¹⁵ Aunque el uso del colodión como vehículo de materiales fotosensibles había sido ya apuntado años antes por Gustav le Gray, el método de Archer fue la primera alternativa práctica al daguerrotipo y a los procedimientos con albúmina y, durante más de veinte años, fue el proceso fotográfico más empleado (FRIEDEL, 1983: 5-6).

En relación a esta última aplicación, en un texto de la época se describe el proceso de obtención de estas películas fotográficas y se detallan sus componentes (JAMIN, 1887: 269-270):

“mediante la disolución de 1 gramo de algodón pólvora¹⁶, 90 gramos de éter y 60 gramos de alcohol a 33°C, añadiendo luego yoduro de potasio o alguna otra sustancia que aumentara la sensibilidad a la exposición lumínica. Posteriormente, y una vez que la película se ha formado y se mantiene todavía mordiente, se sumerge en nitrato de plata, quedando así lista para su exposición en la cámara oscura”

A pesar de estos primeros resultados en cuanto a la obtención y comercialización de los diferentes tipos de nitrato de celulosa, el verdadero éxito de este producto se debe al ingeniero británico Alexander Parkes, que puede ser considerado el verdadero precursor de la industria de los plásticos; si bien cuando comenzó a trabajar en este campo ya había cosechado un renombre importante dentro de la industria metalúrgica gracias a sus numerosos inventos y patentes. Asimismo, Parkes también había mostrado un interés especial por la tecnología del caucho, y hay

¹⁵ Básicamente, en este tipo de proceso fotográfico, el colodión húmedo era el sustrato que sustentaba los cristales de los haluros (bromuro-yoduro) de plata. El colodión se debía usar en estado húmedo para que las soluciones de fotosensibilización pudieran primeramente impregnarlo y, después del revelado, salir del mismo sustrato. Por lo tanto, la exposición también se realizaba en estado húmedo. Además, era necesario que tanto el revelado como el fijado de la placa fueran inmediatos ya que, una vez que el colodión había secado, se volvía insoluble en agua y las disoluciones de reactivo no podían penetrar en él. El revelado de la misma se conseguía aplicando una solución de *ácido pirogálico* y era fijada con una disolución fuerte de *tiosulfato de sodio*, que años más tarde se sustituyó por el *cianuro de potasio*.

Otra variante del mismo proceso y que tuvo una gran difusión fue el denominado *ambrotipo*, en el que el negativo tenía un soporte de papel negro o terciopelo. También surgió otra versión en la que el soporte era un metal lacado de color negro y que se conoció como *ferrotipo*. A este respecto, ver *wet collodion process* en *Encyclopædia Britannica*, <http://www.britannica.com/eb/article?tocId=9076702> [último acceso 11 de Mayo, 2009].

¹⁶ Dado el contexto en el que se está utilizando el término de algodón pólvora y las propiedades de solubilidad que se le atribuyen, en realidad el autor se está refiriendo al nitrato de celulosa de menor grado de nitración (*mono, dinitrato de celulosa*).

que destacar que los conocimientos que había adquirido en este campo, respecto a materiales, técnicas y procesos, resultaron muy útiles para sus posteriores trabajos relacionados con los plásticos de moldeo.

Concretamente, y en lo que se refiere al proceso de vulcanización del caucho, en 1846 introdujo la variante de proceder a la inmersión del caucho en una disolución de *cloruro de azufre* en *nafta* o *disulfuro de carbono*, lo que permitía desarrollar este proceso sin necesidad de calentamiento. Este método se sigue aplicando en la actualidad; se conoce como “vulcanización en frío” y resulta útil para piezas de caucho de pequeño espesor (VIAN, 1994: 502).

Dentro de esta misma línea de trabajos, en 1855 patenta un proceso de vulcanización de aceites vegetales tales como el de linaza y el de colza que da lugar a la obtención del “facticio”¹⁷; en principio esta sustancia fue utilizada como sucedáneo del caucho, pero en la actualidad se utiliza como aditivo en el proceso de fabricación del caucho vulcanizado.

Estas experiencias con el cloruro de azufre facilitaron a Parkes el desarrollo posterior de los plastificantes adicionados al *nitrato de celulosa* y mejorar el proceso de moldeo; asimismo, el conocimiento adquirido en el procesado del caucho vulcanizado le permitió aportar mejoras importantes en el moldeo de las piezas del plástico de nitrato de celulosa. Hay que señalar que en aquel tiempo no se utilizaba la denominación de plastificante¹⁸, si bien sí se conocía que la dureza y rigidez inicial de un material plástico podía ser modificada mediante la adición de ciertos aditivos.

Inicialmente Parkes mostró interés por el *colodión*; en concreto en el año 1856 presenta dos patentes relacionadas con el uso de este producto. En una de ellas, se refiere al método de obtención de películas de *colodión* de espesor suficiente para que pudieran actuar como soportes de las películas fotográficas y de esta manera sustituir los soportes de cristal (PARKES, 1856[A]). En la otra patente describe un proceso para

¹⁷ El *facticio* es un material obtenido por la vulcanización de aceites vegetales como el de linaza o el de soja. Este proceso de vulcanización consiste en la adición de azufre en proporciones del 10 al 30% y posterior tratamiento térmico a 175°C. El producto final es un elastómero de coloración oscura. También puede emplearse el cloruro de azufre en un proceso de vulcanización a temperatura ambiente; mediante este proceso se consigue un material de coloración más clara. El facticio se emplea fundamentalmente en la fabricación de gomas de borrar. Ver LEWIS, 1993.

¹⁸ Los plastificantes son compuestos orgánicos que se añaden a un polímero para facilitar su procesado y modificar la elasticidad y flexibilidad del producto final.

impermeabilizar y recubrir tejidos y telas con este mismo producto, si bien en este caso la *piroxilina* se disolvía en una mezcla de *metanol*, *nafta* y *cloruro de cal* (PARKES, 1856[B]); este último componente se añadía para controlar su sensibilidad a las temperaturas elevadas y los riesgos de inflamación espontánea.

Sin embargo, Parkes era consciente de las limitaciones que mostraban sus disoluciones de *piroxilina* en el desarrollo del proceso de moldeo, puesto que las temperaturas elevadas a las que debía ser sometida provocaban su descomposición. Asimismo, la experiencia le había demostrado que con el tiempo la *piroxilina* se volvía excesivamente dura y quebradiza, características que limitaban sus aplicaciones.

Por esta razón, centró sus investigaciones en la obtención de un aditivo que permitiera trabajar con este producto a temperaturas más bajas y además mejorara su comportamiento a largo plazo. A este respecto, la práctica que había adquirido en el proceso de vulcanización en frío del caucho le resultó especialmente útil.

Fruto de estas investigaciones fueron las patentes de 1864 y 1865. En la patente de 1864 (PARKES, 1864) la reivindicación más novedosa se refiere al:

“empleo de aceites vegetales (aceite de linaza, aceite de semillas de algodón o aceite de castor) oxidados con cloruro de azufre, previamente disuelto en nafta o sulfuro de carbono; de esta manera se mejora la elasticidad del producto final.”

Con esta misma finalidad también recomienda:

“la adición de aceite de castor o cualquier otro aceite similar, tal como el aceite de semillas de algodón.”

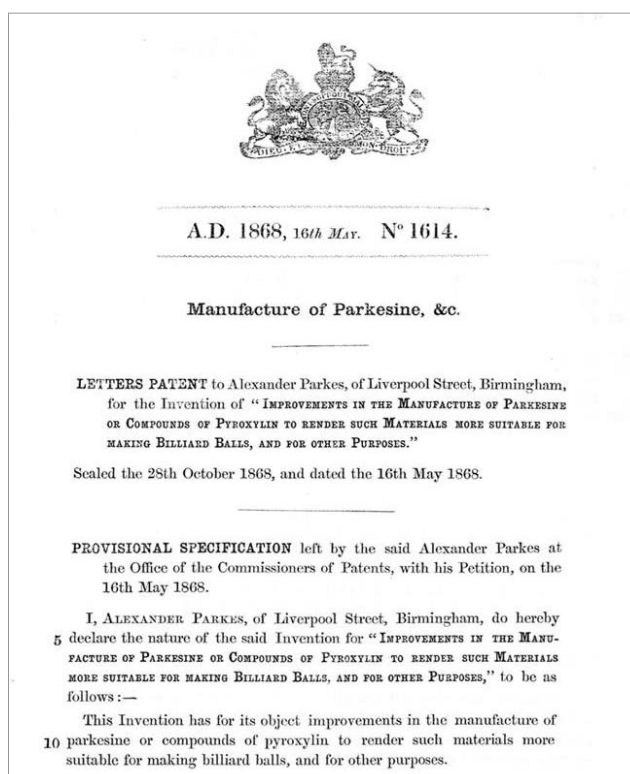
Sin embargo, a pesar de estas modificaciones, Parkes seguía teniendo grandes dificultades en la preparación de las disoluciones de *piroxilina* a gran escala, derivadas de la volatilidad de los disolventes empleados (*éter*, *alcohol*, *nafta*). Por este motivo, sigue investigando sobre el tema, y con la invención recogida en la patente de 1865 (la adición de alcanfor) logra en cierta medida subsanar esta dificultad (PARKES, 1865[A]). En realidad es en esta patente en la que introduce la innovación más importante; en relación al uso de disolventes de baja volatilidad, concretamente especifica:

“De acuerdo con mi invención yo empleo como disolventes de la piroxilina nitrobenzol, anilina y ácido acético glacial que permiten el moldeo en condiciones ambientales. Vuelvo los disolventes más útiles mediante el uso del alcanfor. De esta manera obtengo en cierta medida las mismas ventajas que cuando empleo disolventes menos volátiles.”

Sin embargo, Parkes no llega a ser plenamente consciente del papel desempeñado por el *alcanfor* en todo este proceso y por ello no lo incluye en las reivindicaciones de la patente¹⁹.

Las primeras muestras de este nuevo material de moldeo fueron exhibidas en la Exposición Universal de 1862, bajo la denominación de *parkesina*²⁰, y gracias a su excelente acogida Parkes obtuvo la medalla *"a la excelencia de producto"*.

FIG. V.8. PATENTE BRITÁNICA
SOBRE LA MANUFACTURA DE LA
PARKESINA SOLICITADA POR
ALEXANDER PARKES. 16 DE
MAYO DE 1868.



¹⁹ Hay que señalar que, tal y como señala Friedel (FRIEDEL, 1983: 9), la primera referencia al alcanfor en la fabricación de la nitrocelulosa aparece en la patente de J. Cutting sobre la mejora en la fabricación de colodión para fotografía (Patente GB 1,638, del año 1854).

²⁰ En la bibliografía en castellano la *parkesina* también se encuentra como *parquesina*.

El 20 de Diciembre de 1865, Parkes presentaba ante la *Society of Arts* de Londres una disertación con el título *“Sobre las Propiedades de la Parkesina y su Aplicación en las Artes y las Manufacturas”* en la que se profundizaba sobre las necesidades que en aquel momento había por encontrar una nueva sustancia que sustituyera a los materiales de moldeo tradicionales, hecho que había desembocado finalmente en la producción de la *parkesina* (PARKES, 1865[C]:81):

“Durante más de veinte años el autor albergó la idea de que debería fabricarse un nuevo material para las artes y las manufacturas y, de hecho, esto era necesario: consiguió producir una sustancia que presentaba muchas de las propiedades del marfil, el carey, el cuerno, la madera endurecida, el caucho, la gutapercha, etc, y que conseguiría según su creencia reemplazar estos materiales, pudiendo ser trabajado con la misma facilidad que los metales o la madera.”

Los trabajos de Parkes continuaron y dieron lugar a sucesivas patentes, todas ellas relacionadas con la mejora en la obtención de este material y su procesado. También aplicó estas mejoras a la fabricación del *Xylonite*²¹ (PARKES, 1865 [B]), cuyo nombre deriva del *xyloidine*, un material que, como ya se ha mencionado anteriormente, fue obtenido por el químico francés Henri Braconnot (GERHARDT, 1854: 510-511).



FIG. V.9. ESPEJO DE NITRATO DE CELULOSA, C.1870-1930.
CORTESÍA GERSON LESSA.

²¹ El *xylonite* se empleó para obtener recubrimientos, películas y como material de moldeo.

Asimismo, durante los años siguientes Parkes patentó varias mejoras en el proceso de manufactura, especialmente para la imitación de marfil (Fig. V.9) y nácar (PARKES, 1866) y su utilización en la manufactura de bolas de billar (PARKES, 1868). Sin embargo, estos intentos fueron infructuosos debido al creciente uso de aceites y a los disolventes volátiles empleados en el proceso de fabricación, lo que proporcionaba plásticos de baja calidad. Como resultado, la *Parkesine Company*, fundada por Parkes en 1866, quebró dos años más tarde (KAUFMAN, 1963: 23-26).

Otro personaje destacado relacionado con la historia del nitrato de celulosa fue el británico Daniel Spill, quien también intentó solventar los problemas técnicos que presentaba la producción de la parkesina a nivel industrial y explorar todas sus posibilidades (FRIEDEL, 1983, 10-12). Spill obtuvo una gran cantidad de patentes en relación a su manufactura (WORDEN, 1911: 571)

El gran espíritu innovador característico de la segunda mitad del siglo XIX, dio lugar a que también otros investigadores de la época continuaran investigando las posibilidades del nitrato de celulosa como material de moldeo; ejemplos de esta situación son las patentes de George W. Ray (del año 1865) y de William Hugh Pierson (PIERSON, 1867).

La patente de Ray (RAY, 1865) se refería a la fabricación de collares resistentes al agua, los cuales presentaban esta característica mediante la aplicación de un recubrimiento responsable de que *“pudieran resistir la acción de la humedad, la transpiración y componentes ácidos; al mismo tiempo que presentaban una superficie pulida y suave”*.

Según se recoge en la patente, la composición de este recubrimiento era de:

“1 onza de algodón pólvora, 1/2 de éter sulfúrico, 1/2 de alcohol y 6 onzas de gelatina”.

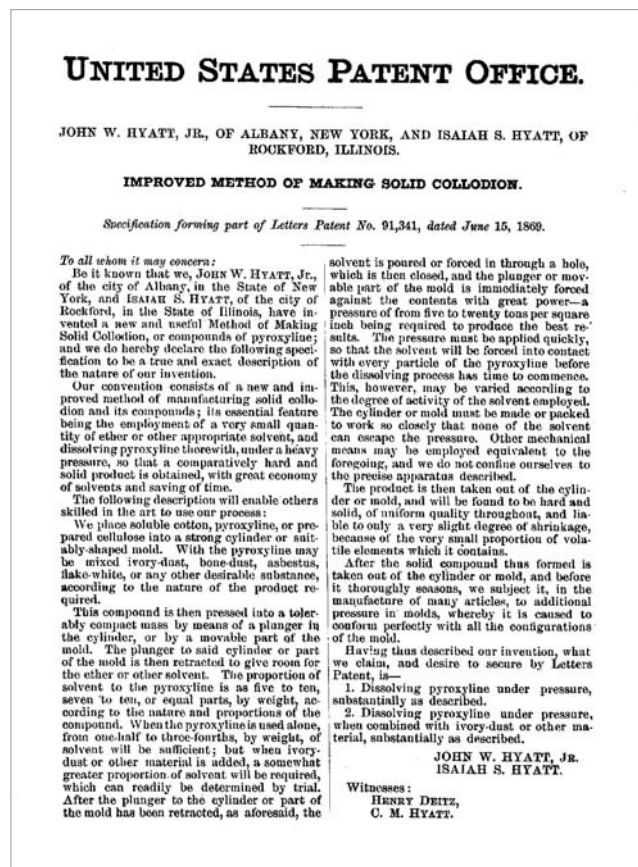
La gran cantidad de patentes americanas y británicas relacionadas con los plásticos de piroxilina ha sido recogida por Worden (WORDEN, 1911: 773-793)

El siguiente gran personaje de la industria de los plásticos después de Parkes fue el estadounidense John Wesley Hyatt. Hyatt, a pesar carecer de conocimientos de química, desarrolló una gran capacidad inventiva dentro del área de la química y de la

tecnología. En 1868 presenta una interesante mejora en la obtención del *colodión* que patentó en relación con la obtención de bolas de billar (HYATT, 1868). Esta patente se completó con otras dos posteriores de 1869 (HYATT, 1869 y HYATT Y HYATT, 1869) (Fig. V.10); en esta última se presentaba:

"un nuevo y mejorado método para la manufactura de colodión sólido y sus componentes, empleando una muy pequeña cantidad de éter u otro disolvente apropiado, y disolviendo la piroxilina de este modo, aplicando una presión importante, de manera que se obtiene un producto duro y sólido, con gran ahorro en los disolventes y en el tiempo de preparación."

FIG. V.10. PATENTE ESTADOUNIDENSE
DE J.W. HYATT SOBRE LA MEJORA DE
LA FABRICACIÓN DE COLODIÓN SÓLIDO.
15 DE JUNIO DE 1869



Es precisamente en este año cuando se obtiene definitivamente el material conocido como *celuloide*, producto semejante a la *parkesina* y con un proceso de fabricación similar. El mérito de Hyatt fue encontrar la proporción correcta de alcanfor, con lo que consiguió producir un plástico de alta calidad. El desarrollo de este material fue impulsado por la compañía americana Phelan & Collender, que en

1863 ofreció un premio de 10.000 dólares a aquél que consiguiera un buen sustituto para el marfil, el cual era empleado fundamentalmente en la fabricación de bolas de billar. Como curiosidad, hay que indicar que Hyatt no consiguió ganar el premio. La patente de los hermanos John W. e Isaiah S. Hyatt sobre el perfeccionamiento en el proceso de fabricación del celuloide (HYATT Y HYATT, 1870) determinaba que la proporción de alcanfor era de:

“una parte de alcanfor (en peso) por cada dos partes de piroxilina (pesada en seco)”.

En esta patente se presentaba también:

“un tratamiento mecánico de la piroxilina en agua hasta reducirla a pulpa, el método de mezcla de ésta con el alcanfor y sustancias colorantes, y la aplicación de calor (65°C-148°C) y presión durante el proceso de moldeo”.

Los hermanos Hyatt formaron la *Albany Dental Plate Company* en 1870, que luego modificó su nombre denominándose *The Celluloid Manufacturing Company*.

A diferencia de Parkes y Spill, John W. e Isaiah Hyatt fueron totalmente conscientes de la importancia del uso del *alcanfor* en la manufactura del producto obtenido, por lo que hacen expresa referencia a este componente en las reivindicaciones de la patente. Este hecho dio lugar a una gran batalla legal entre Spill y Hyatt, que duró casi una década (1877-1884) (KAUFMAN, 1963: 38-40).

A lo largo de toda su vida, J.W. Hyatt mantuvo su gran interés inicial por la idea de encontrar un material adecuado para la fabricación de bolas de billar, tal y como queda reflejado en una publicación de Leo Baekeland (BAEKELAND, 1914):

“Tengo que mencionar ahora, tras conversaciones con el propio inventor, que el celuloide y la industria del celuloide con todo lo que implica, fueron como un gran paréntesis en la vida de Hyatt en su búsqueda de la bola de billar perfecta, que pudiera reemplazar tan caro artículo de marfil. Esto es tan verdad, que incluso al final, cuando tenía más de setenta años, empleaba gran parte de su tiempo en estudiar otros plásticos para perfeccionar las bolas de billar”.

El nitrato de celulosa se comercializó con multitud de acabados, muchos de ellos imitando las propiedades de algunas materias naturales. También se dio a conocer con diferentes nombres, algunos de los cuales son *Xylonite*, *Viscoloid*, *Ivoride*, *Fiberloid*, *Coraline*, *Pulveroid*, *Pasbosene*, *Cellonite* o *Pyralin* (Fig. V.11). Algunas de las denominaciones, tales como la del *Crystalloid*, se inspiraron en los materiales que imitaban (en este caso, el cristal) (MEIKLE, 1997: 10).



FIG. V.11. CAJA DE NITRATO DE CELULOSA. EN SU BASE APARECE LA MARCA 'PYRALIN' UNA DE LAS DENOMINACIONES CON LAS QUE SE COMERCIALIZÓ ESTE MATERIAL.

Este nuevo plástico tuvo un gran éxito y su difusión fue muy amplia, llegando a la mayoría de los hogares norteamericanos e ingleses de clase media en forma de los más diversos objetos cotidianos. A partir de este material, que se presentaba en una variedad de colores ilimitada, se podían obtener todo tipo de objetos decorativos y de uso habitual tales como peines, mangos de cuchillos, botones, pelotas de tenis de mesa, abanicos y las mencionadas bolas de billar. También fue utilizado en la fabricación de películas de cine, en la preparación de barnices y películas de recubrimiento, y en procesos de restauración. En cierto modo, se produjo una “euforia” ante las posibilidades que ofrecía; así, en un anuncio aparecido en 1878, se describe el material como “una sustancia dura y duradera, casi totalmente resistente a los ácidos y los álcalis; invariable ante las condiciones atmosféricas normales” (MEIKLE, 1997: 11).

La amplia difusión que tuvo esta sustancia, imitando los acabados de materiales naturales se verá ampliada a partir de la década de los años 20. Es a partir de esta fecha cuando la firma Du Pont se decide fabricar y comercializar diversos objetos que ya no intentan imitar a otros materiales, como ocurría anteriormente, sino que mostraban el verdadero aspecto del polímero (MEIKLE, 1997: 14).

Sin embargo, en la práctica, los plásticos de *nitrato de celulosa* presentaban ciertos inconvenientes en cuanto a su moldeo con calor; concretamente, la temperatura a la que presentan comportamiento elástico es de 56°C (HORIE, 1994: 185), su reblandecimiento se produce dentro del intervalo de 80-90°C y fluye a 150°C (ROFF y SCOTT, 1971: 161). Según esto, aunque teóricamente son moldeables con calor (100°C), las temperaturas a las que deben ser sometidos pueden ser suficientes para provocar su degradación térmica.

Por esta razón, los plásticos de *celuloide* normalmente eran manufacturados en hojas finas que se cortaban a partir del material obtenido en bloque; a este respecto, es frecuente apreciar sobre la superficie de los objetos obtenidos a partir de este material, ciertas líneas paralelas originadas por la hoja de la cuchilla utilizada en el corte de las hojas (Fig. V.12).

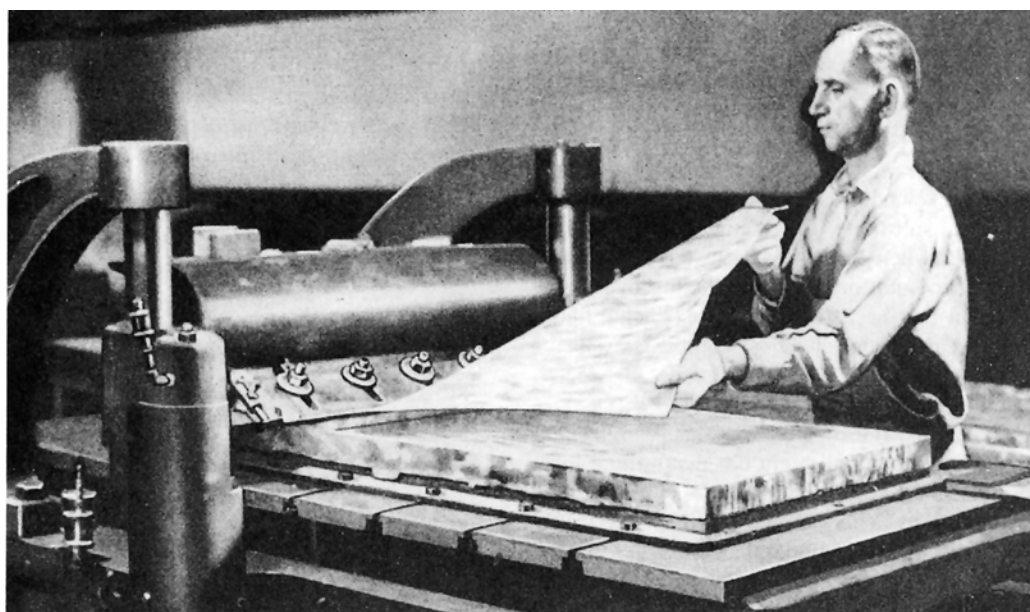


FIG. V.12. MAQUINARIA EMPLEADA PARA LA OBTENCIÓN DE LÁMINAS A PARTIR DE LOS BLOQUES DE NITRATO DE CELULOSA. EL BLOQUE MUESTRA EL MOTEADO CARACTERÍSTICO APLICADO AL MATERIAL CON EL FIN DE IMITAR EL CAREY (CORTESÍA DE SOLUTIA, INC.)

No obstante, a pesar de su gran éxito, el *celuloide* presentaba ciertos inconvenientes derivados de su carácter inflamable (por ejemplo, era muy frecuente que en esta época se produjeran explosiones en las fábricas de nitrato de celulosa²²), y

²² Un editorial aparecido en el New York Times en el año 1875 reflejaba ya los problemas de seguridad que planteaba este material. Uno de los primeros ejemplos fue la explosión y el incendio

de su tendencia a volverse quebradizo por la pérdida de plastificante (*alcanfor*). En general se trata de un material muy inestable que presenta mal comportamiento con el envejecimiento, derivado de su gran sensibilidad térmica y lumínica²³. Dicha inestabilidad térmica provoca que un breve calentamiento a temperaturas superiores a 150°C desencadene su explosión. Asimismo, una vez que la nitrocelulosa se descompone, se forman productos que son catalizadores de más reacciones de descomposición de modo que, si no se frena a tiempo el proceso, llega también a provocar su explosión²⁴.

Aún conociéndose estos inconvenientes, el *celuloide* continuó siendo uno de los productos punteros de esta industria y se convirtió en el plástico semi-sintético más utilizado durante un periodo de más de 60 años. Se utilizó en la fabricación de las películas fotográficas y cinematográficas hasta los años 40, cuando fue reemplazado por el *acetato de celulosa*, material menos inflamable y más estable. Aún hoy todavía se emplea en pequeños mercados especializados tal es el caso de la manufactura de peinetas, cepillos, botones o púas de guitarra.



FIG. V.13 CUENCO FABRICADO EN NITRATO DE CELULOSA, IMITANDO EL ACABADO DEL CAREY. GRAN BRETAÑA, c.1930. CORTESÍA DEUTSCHES KUNSTSTOFF MUSEUM.

producido en la *Celluloid Manufacturing Company* de Newark en Septiembre del mismo año; este hecho fue el primero de una larga cadena de accidentes relacionados con la manufactura de este material. En tan sólo 36 años, la fábrica de celuloide de Newark's Ferry Street sufrió 39 incendios y explosiones, que dieron como resultado nueve muertos y más de 39 heridos. Ver *Newark News*, 26 de Junio de 1949, tomado de FRIEDEL, 1983, p. 96-98.

²³ A este respecto ver SELWITZ, 1988 y REILLY, 1991.

²⁴ A este respecto, ver *nitrocellulose*. Encyclopædia Britannica en <http://www.britannica.com/eb/article?tocId=9055946> [Último acceso 11 de Junio, 2009].

Una de las aplicaciones más interesantes de las lacas y adhesivos basados en *nitrato de celulosa* la encontramos en el campo de la conservación-restauración, especialmente en la reparación y consolidación de objetos históricos. Durante algún tiempo, en el British Museum se utilizaron adhesivos de *nitrato de celulosa* en la reparación de objetos antiguos, siendo posteriormente sustituido por el *Paraloid B-72*. Los análisis realizados en este museo parecen mostrar que los adhesivos de nitrato de celulosa son estables al menos durante 30 años, lo que según algunos autores (SHASHOUA ET AL., 1992: 113-119) puede suponer un tiempo de 50 a 100 años en condiciones ambientales controladas.

Plenderleith también describe algunos de sus posibles usos en el campo de la restauración; así por ejemplo, propone su empleo para diferentes procesos tales como: la fijación de pintura y tintas sobre cerámica (preparado al 2% en una solución de *acetona* y *acetato de amilo*), como protección previa antes de aplicar tratamientos acuosos (PLENDERLEITH, 1962: 328), para la eliminación de manchas sobre piedra (PLENDERLEITH, 1962: 310), como protección final (PLENDERLEITH, 1962: 299) y como adhesivo (PLENDERLEITH, 1962: 133). También ha sido empleado como consolidante en el tratamiento de superficies pétreas pintadas en mastabas egipcias, preparado a una concentración del 2% en una solución de *acetona* y *acetato de amilo* a partes iguales. (PLENDERLEITH, 1962: 299-300).

En las formulaciones de los adhesivos de nitrato de celulosa se añaden plastificantes, inhibidores de luz UV y disolventes, todos ellos aditivos que modifican su conservación. Su extendido uso se ha debido a su buena solubilidad en disolventes tales como alcoholes, éteres y ésteres, a lo que hay que añadir el hecho de que sus películas una vez secas son transparentes e incoloras y pueden ser fácilmente retiradas, si esto fuera necesario.

* * * * *

V.3.2. ACETATO DE CELULOSA

Los múltiples inconvenientes del nitrato de celulosa, todos ellos derivados de su inestabilidad, llevaron a trabajos posteriores que permitieron hasta cierto punto remediar esta situación; este hecho se logró mediante la obtención del *acetato de celulosa*, que aunque presentaba características similares al anterior, no era inflamable y su estabilidad a largo plazo resultaba muy superior.

El primer *acetato de celulosa* fue obtenido por Schutzenberger y sus colaboradores en el año 1865, pero no presentaba gran utilidad debido a su baja solubilidad; concretamente, se trataba de *triacetato de celulosa*, únicamente soluble en disolventes clorados de elevada toxicidad e insoluble en disolventes económicos, por lo que carecía de interés comercial (KAUFMAN, 1963; 57).

Ya en el año 1894 se logró desarrollar el primer proceso industrial para su manufactura, que fue patentado en Gran Bretaña por Charles Cross y Edward Bevan. En esta patente se señalaba (CROSS; BEVAN, 1894):

“Este invento está relacionado con la manufactura de un producto intermedio que consiste en celulosa y acetato de zinc, y en la manufactura del acetato de celulosa por tratamiento de dicho producto intermedio.

Para este fin, el hidrato de celulosa se mezcla con una solución de acetato de zinc, y dicha mezcla, seca y deshidratada, constituye el producto intermedio antes mencionado.

Este producto intermedio es entonces tratado a temperatura moderada con cloruro de acetilo (que puede ser diluida con cloroformo o acetato de etilo) y el producto de esta reacción es bien lavado y secado. Para conseguir separar la celulosa no atacada del acetato de celulosa, el último es disuelto por el cloroformo, formándose una solución de acetato de celulosa, a partir de la cual el disolvente puede hacerse evaporar”.

Sin embargo, hasta principios del siglo XX, dicho producto no adquirió importancia industrial, debido a que, como ya se ha mencionado, resultaba ser un polímero de difícil tratamiento e insoluble en la mayoría de disolventes.

En 1904 el químico americano George Miles descubrió que si el polímero se hidrolizaba parcialmente, se volvía soluble en acetona. Finalmente, en 1909 los alemanes A. Eichengrün y T. Becker patentan el método de obtención de la *celulosa parcialmente acetilada*, también conocida como *diacetato de celulosa* o *acetato secundario*, perfectamente soluble en acetona, característica que permitió su comercialización a gran escala a partir del año 1910.

En este mismo año, los hermanos Henri y Camille Dreyfus emplearán este avance para la producción de lacas y películas. De este modo, en cierta medida, se lograron solventar algunos de los problemas de producción que presentaba este material (FRIEDEL, 1983: 100). El estallido de la I Guerra Mundial propiciaría la apertura de otras nuevas fábricas, debido a la gran demanda que se produjo de este tipo de materiales, generada por las necesidades de diferentes fines militares. Así, pronto se inauguraron las fábricas de Sopondon en Derbyshire (Gran Bretaña) o la de Cumberland (Estados Unidos), destinada a la fabricación de suministros para el ejército americano, en el año 1919²⁵.

La importancia que durante todo aquel tiempo tuvo el nitrato de celulosa como material de referencia queda recogida en la patente americana, solicitada por A. Eichengrün años más tarde, en la que seguía apareciendo la mención al nitrato de celulosa como “modelo” del material a conseguir, al margen de los problemas derivados de su inflamabilidad (EICHENGRÜN, 1922):

“Se ha señalado durante algún tiempo que el acetato de celulosa no inflamable, por su parecido a la nitrocelulosa, debería ser adecuado para producir masas similares a las del celuloide, pero sin ser inflamables. Sin embargo, los experimentos realizados en este sentido no han dado resultados definitivos, aunque se conocen diversos sustitutos para el alcanfor [...].”

La razón del fallo de estos experimentos está relacionada con el hecho de que cuando se disuelve el acetato de celulosa con los sustitutos del alcanfor, se emplee o no presión, se trabaje en frío o caliente, se deben emplearse grandes cantidades de sustitutos del alcanfor para disolver el acetato de celulosa y que

²⁵ A este respecto, ver ‘celulose acetate’ en <http://www.plastiquarian.com/ca2.htm> [último acceso 23 de Julio de 2009]

la masa así formada es plástica, pero no dura y resistente como la del celuloide.”

La temperatura de reblandecimiento del *acetato de celulosa secundario* es de 75-120°C y la temperatura a la que fluye de 120-160°C (ROFF y SCOTT, 1971: 153); los valores están determinados por el contenido de humedad, siendo más bajos cuanto mayor sea éste. En cualquier caso estas temperaturas de reblandecimiento son excesivamente elevadas y pueden provocar la degradación térmica del polímero, características que dificultaban su utilización como material de moldeo.

Sin embargo, estos inconvenientes fueron superados mediante el descubrimiento de los plastificantes, sustancias que mejoran la elasticidad de los polímeros y facilitan el proceso de moldeo; concretamente los *ésteres del ácido fosfórico* resultaron muy adecuados para el *acetato de celulosa*. La adición de estos componentes, unido a las características propias del *acetato de celulosa*, dieron lugar a un gran avance en la tecnología de los plásticos y, además, fomentaron en gran medida la implantación de la máquina de moldeo por inyección desarrollada por Buchholz, quien obtiene la correspondiente patente en 1931; este sistema de moldeo se convirtió en el principal medio de procesamiento de los materiales termoplásticos derivados de la celulosa²⁶.

El nombre comercial para designar el acetato de celulosa que adquirió más relevancia fue el de *Celanese* (fabricado por la *Celanese Corporation*), aunque también se conoció como *Tenite*, *Plastacele*, *Fibestos* y *Torteloid*²⁷ (fabricado por *Du Pont Viscoloid*). Estos plásticos de moldeo se emplearon, por ejemplo, para la fabricación de objetos de uso cotidiano (Fig. V.14), como juguetes y objetos de tocador.

A principios de siglo tuvo múltiples aplicaciones como laca y barniz protector para fines militares, en la fabricación de películas fotográficas y películas de cine, y como material de moldeo. En cuanto a esta última aplicación, como ya se ha mencionado, se empleaba en forma de masas plásticas de características similares a las

²⁶ Más tarde aparecieron otros materiales similares, *butirato acetato de celulosa*, *propionato acetato de celulosa* y *propionato de celulosa*, que eran en alguna medida más resistentes y mostraban mejor comportamiento frente a la humedad. En general, presentan propiedades y medidas de conservación análogas.

²⁷ El nombre *Torteloid* deriva del vocablo anglosajón ‘*Tortoiseshell*’, y se utilizó para nombrar la variedad de acetato de celulosa que imitaba el aspecto del carey.

del *celuloide*, y al igual que en el caso de este último, para este uso era necesaria la adición de un plastificante, concretamente *ésteres del ácido fosfórico*²⁸.



FIG. V.14. OBJETOS DE USO COTIDIANO FABRICADOS EN ACETATO DE CELULOSA.
CORTESÍA GERSON LESSA

Pero el alto precio del acetato de celulosa provocó que, aún siendo menos inflamable, no llegara a sustituir por completo al nitrato de celulosa, el cual todavía continuó empleándose hasta la década de 1930 (FRIEDEL, 1983:100). Asimismo, este plástico no se comenzó a emplear de forma generalizada en fotografía hasta la II Guerra Mundial, debido a los grandes intereses comerciales que se habían creado en torno a la producción del nitrato de celulosa relacionada con este uso. No obstante, se empleó con gran éxito en forma de lámina transparente para la fabricación de vidrio de seguridad²⁹.

Respecto al campo de la restauración, sus aplicaciones se han visto limitadas debido a la elevada viscosidad de sus disoluciones; sin embargo, resulta útil en el tratamiento de tejidos, especialmente como consolidante de las fibras frágiles. También ha sido utilizado en procesos de laminación durante los años 40, concretamente en el llamado "proceso de laminación Barrow", en el que se empleaba

²⁸ Los plastificantes tradicionalmente utilizados con el *nitrato de celulosa*, *alcanfor* y *aceite de castor*, no son compatibles con el acetato de celulosa.

²⁹ Fue pionera su aplicación como vidrio de seguridad empleado en automóviles, así como en las ventanas del Empire State Building en Nueva York. A este respecto, ver MEIKLE, 1997, p. 79.

acetato de celulosa en forma de láminas muy finas, que quedaban adheridas por la aplicación de una temperatura aproximada de 160°C. Plenderleith apuntaba que el gran inconveniente de este método residía en la gran cantidad de plastificante que se empleaba en la fabricación de dichas láminas, hecho que podría afectar a su estabilidad (PLENDERLEITH, 1962: 61-62).

* * * * *

V.3.3. LAS PRIMERAS FIBRAS SEMI-SINTÉTICAS

La búsqueda de las primeras fibras artificiales basadas en materiales de origen vegetal se remonta al año 1855, y estos primeros intentos tuvieron como protagonista al suizo George Audemars, quien en su patente británica (AUDEMARS, 1855) recogía ya la fabricación de una pasta con la parte interna de la corteza de la morera para extraer la fibra de celulosa que *“puede ser aplastada, cardada e hilada como el algodón; o puede ser convertida en un compuesto explosivo por acción del ácido nítrico, y que disuelta en una mezcla de alcohol y de éter y luego mezclada con una solución [en éter] de caucho, puede hilarse en finos filamentos o hilos.”* Este tipo de fibras podía tejerse, pero presentaba un grave problema: eran muy inflamables.

En realidad fue a partir de la obtención del nitrato de celulosa cuando se obtuvieron las primeras fibras de origen artificial. Concretamente, las fibras de nitrato de celulosa fueron producidas por primera vez por el francés Louise Marie Hilaire de Chardonnet en 1884³⁰, el cual diseñó un sistema que consistía en hacer pasar el colodión a través de una boquilla con orificios de pequeño diámetro; el producto obtenido fue concebido como sustituto de la seda y comercializado como *seda Chardonnet*.

Los primeros tejidos sintéticos manufacturados a partir de esta fibra se mostraron en la Exposición de París de 1889 (WOODINGS, 1992), y al año siguiente se depositaba la patente sobre este sistema de fabricación de la seda artificial (CHARDONNET, 1890), en la que se mencionaba también la composición del *colodión* empleado como materia prima (Fig. V.15):

³⁰ En los años 1884 y 1885, el inglés Joseph Wilson Swan, cuyas investigaciones se centraban en la obtención de filamentos para su empleo en lámparas eléctricas, mostró en Londres las primeras fibras de nitrocelulosa. Había conseguido reducir la inflamabilidad de las mismas por medio de una desnitración parcial de los filamentos. Sin embargo, estas primeras demostraciones no tuvieron continuidad, de manera que en la práctica la producción de las primeras fibras se debe a Louis Marie Hilaire de Chardonnet.

A este respecto, ver *Major industrial polymers*. Encyclopædia Britannica en <http://www.britannica.com/eb/article?tocId=76470> [último acceso 20 de Junio, 2009].

"La seda artificial se compone esencialmente de una disolución de nitrato de celulosa. Esta solución, introducida en otro líquido que provoca su coagulación, se transforma instantáneamente en un hilo que podemos trabajar como si fuera un hilo de seda. Con el fin de hacer disminuir la combustibilidad de este material, extraemos una parte de su contenido en ácido nítrico mediante una disociación controlada y podemos hacerle absorber al mismo tiempo diversas materias salinas y colorantes".

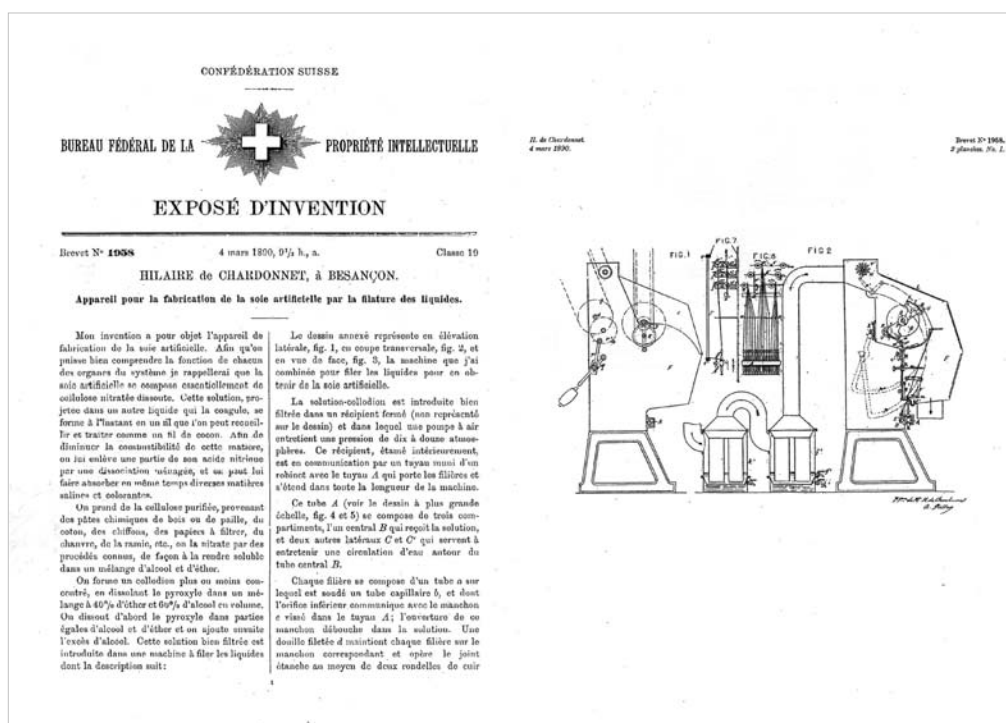


FIG. V.15. PATENTE DE H.DE CHARDONNET CON FECHA 4 DE MARZO DE 1890.

La producción comercial de esta primera fibra artificial contó con la financiación de J.P.Weibel, un productor de pulpa de madera, y comenzó en 1891 en la fábrica de Besançon, situada en las inmediaciones de la fábrica de Weibel.

Su proceso de obtención a nivel industrial implicaba el tratamiento de hojas de morera con ácido nítrico y sulfúrico para formar nitrato de celulosa, que podía luego ser disuelto en éter y alcohol. A continuación, este colodión era extrudido a través de orificios de pequeño diámetro. A diferencia del proceso propuesto por Swan (que

empleaba un líquido coagulante) Chardonnet utilizaba aire templado para evaporar el disolvente y formar así el filamento sólido (WOODINGS, 2001:13)

Aunque el proceso de Chardonnet era sencillo, resultaba lento, caro y potencialmente peligroso³¹. En 1890 otro químico francés, Louis-Henri Despeissis, patentó el proceso de fabricación de unas fibras alternativas: las fibras de *rayón cuproamoniacal*.

Este material se basó en el descubrimiento de que la celulosa podía ser disuelta en *disoluciones amoniacaes de óxido de cobre (II)* y posteriormente ser regenerada, descubrimiento efectuado por Eduard Schweizer en 1857. Años más tarde, en 1890, sería el químico francés Henri Despeissis quien lograría inventar un proceso de elaboración de fibras a partir de las disoluciones de Schweizer. Este proceso se basaba en la extrusión de una disolución *cuproamoniacal de celulosa* directamente en el agua con ácido sulfúrico diluido; este último se empleaba para neutralizar la presencia de amoníaco y precipitar las fibras de celulosa. (WOODINGS, 2001:14).

En 1908 la firma de textiles alemana J.P. Bemberg comenzó a fabricar este *rayón cuproamoniacal* con el nombre de *Seda Bemberg*TM. Este tipo de seda se obtenía siguiendo un tipo de procesado diseñado por el doctor Edmund Thiele en la fábrica de J. P. Bemberg. Actualmente, todavía continúan fabricándose esta clase de fibras, pero su importancia ha ido decreciendo con el paso de los años.

Otro tipo de fibras artificiales, y el más empleado hoy en día, fue el producido en 1891 por Charles Cross, Edward Bevan y Clayton Beadle, a partir de la disolución del *xantato de celulosa* en hidróxido de sodio. En su patente del año 1892, no obstante, no llegaron a mencionar su aplicación para la fabricación de fibras (CROSS ET AL., 1892).

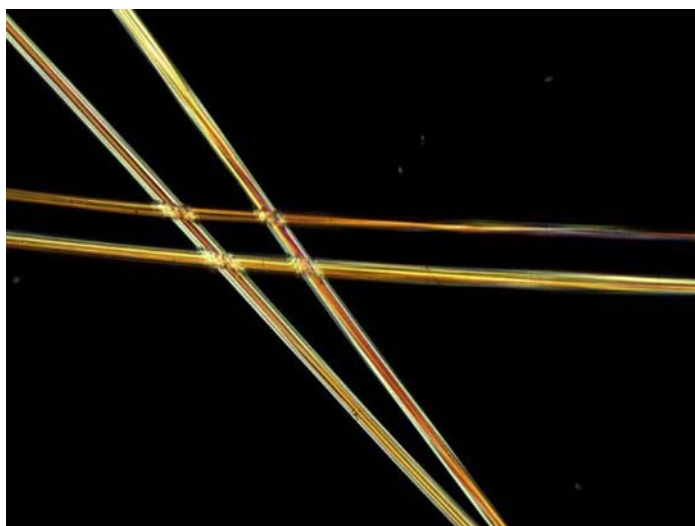
Tras numerosos intentos infructuosos en el perfeccionamiento del sistema de hilado a partir de esta disolución de *xantato de celulosa*, en 1905 la firma de seda británica *Courtaulds Ltd.* produjo ya con éxito esta fibra, que se dio a conocer como

³¹ Dicho proceso se continuó empleando hasta 1949, año en el que la última fábrica, adquirida en 1934 por una compañía brasileña, quebró.

“rayón viscosa” o “viscosa”. En 1911 la compañía *American Viscose Corporation* comenzó la producción en Estados Unidos.

Básicamente, los procesos actuales de manufactura del rayón viscosa (Fig. V.16) continúan siendo muy similares a los originales. La celulosa purificada se trata primero con *sosa cáustica* (NaOH). Posteriormente se añade *disulfuro de carbono* (CS₂) para formar el *xantato de celulosa*, que se disuelve nuevamente en NaOH. Esta solución de elevada viscosidad (a ello se debe el término “viscosa”) se hace pasar por unas boquillas, de las que se conduce a un baño de coagulado que contiene ciertos productos (ácidos y sales), para formar finalmente un filamento sólido. Durante el proceso, este filamento puede ser manipulado para controlar su brillo, resistencia, elongación, así como su longitud y sección.

FIG. V.16. IMAGEN
MICROSCÓPICA UNA FIBRA DE
RAYÓN VISCOSA. LUZ
POLARIZADA (200X). CORTESIA
DEL MFA TEXTILE
CONSERVATION LAB.
FOTÓGRAFO: KEITH LAWRENCE



Las fibras de rayón continúan teniendo una gran importancia en la actualidad, aunque su producción se ha visto limitada por cuestiones ambientales relacionadas con la emisión de disulfuro de carbono a la atmósfera y posibles vertidos de sales. Habitualmente se emplea mezclado con algodón u otras fibras, en la fabricación de tejidos, o con pasta de madera en los procesos de fabricación de papel³².

* * * * *

³² A este respecto, ver *major industrial polymers*. Encyclopædia Britannica en <http://www.britannica.com/eb/article?tocId=76470> [último acceso 20 de Junio, 2009].

V.4. PLÁSTICOS DE CASEÍNA

Los plásticos de *caseína* aparecieron por primera vez a finales del siglo XIX; el material de partida es la *caseína*³³, principal proteína de la leche, que precipita a través de la acción de la *renina*³⁴. Aunque la sustancia así obtenido podía ser moldeada bajo la acción de calor moderado y presión, sólo fue tras el descubrimiento de la reacción de endurecimiento de esta proteína con el *formaldehído*, cuando se convirtió en un producto adecuado para su manufactura y comercialización.

Durante el siglo XIX, numerosos experimentos se centraron en producir un material sólido utilizando la leche como materia prima, y a partir de la década de 1890 comienzan a producirse ya materiales con propiedades interesantes (FRIEDEL, 1983: 99). Un curioso artículo aparecido en 1891 sobre el marfil artificial, incluía ya una referencia a uno de los primeros plásticos de *caseína*³⁵:

“Toda persona que haya visto algunos quesos duros de fabricación rural apreciará el grado de tenacidad, resistencia a la erosión, o, de hecho, cualquier otra propiedad mecánica que pueda presentar la caseína bajo las condiciones adecuadas y, por tanto, se dará cuenta de las posibilidades del mismo como material de uso. Sin embargo, es de lamentar que un material tan esencialmente robusto desgraciadamente se nombre como ‘lactite’ [...]. Es curioso y revelador que haya sido presentado como sustituto del celuloide, o sea, como sustituto de lo que en sí mismo ya es un sustituto.”

El proceso de endurecimiento por acción del *formaldehído* fue descubierto por los alemanes G. Krische y A. Spittler, basándose en las primeras experiencias de

³³ El empleo de la caseína se remonta a los tiempos del antiguo Egipto como aglutinante de pigmentos en la elaboración de pinturas murales. También se empleó tempranamente en la fabricación de adhesivos.

³⁴ *Renina*: Enzima secretada por las glándulas del estómago que provoca la coagulación de la leche. Tiene un poder de coagulación de 25.000 veces su peso en leche. Se presenta como polvo blanco o amarillento, gránulos o escamas y es ligeramente higroscópico. Soluble parcialmente en agua y alcohol diluido (HAWLEY, 1975).

³⁵ Artículo titulado ‘Artificial Ivory’ publicado en el número 72 de la revista *The Engineer*, con fecha de 16 Octubre 1891.

Spitteler³⁶. Anteriormente, Krische, impresor de Hanover, había experimentado ya con la *caseína* para conseguir fabricar un tablero blanco lavable que sirviera como sustituto de las tradicionales pizarras, ya que en esta época, el papel resultaba un material excesivamente caro para las prácticas de escritura en las escuelas.

La patente británica³⁷ sobre la fabricación de plásticos de *caseína* del año 1897, mencionaba lo siguiente (KRISCHE; SPITTELER, 1897):

“La invención está relacionada con un nuevo producto o modo de manufactura obtenido a partir de la caseína u otras sustancias albuminosas similares [...].

Como es bien conocido, la caseína y otras sustancias albuminosas similares pueden volverse insolubles por la acción de sales y ácidos, y también por otros agentes que tienen un efecto específico sobre las sustancias albuminosas, como puede ser el formaldehído [...].

Según este proceso de mejora, los inventores obtienen una nueva y superior sustancia. El nuevo producto, al que los inventores han llamado Lactoform, posee una gran dureza combinada con la elasticidad y la resistencia, y puede someterse a la inmersión en un baño de agua durante días, sin que se produzca un aumento de volumen y sin que la materia se ablande.”

Este material, tal y como figura en este texto, presentaba una gran resistencia al agua y a los ácidos. Las primeras muestras del mismo se presentaron en la Exposición Universal de 1900, mientras que su producción no comenzó hasta 1904³⁸.

³⁶ Como la mayoría de los polímeros artificiales de aquella época, la *galatita* fue obtenida de forma accidental. Según se cuenta, parece ser Spitteler descubrió su proceso de obtención cuando su gato derramó un frasco de formaldehído sobre su bol de leche.

³⁷ Esta patente fue solicitada también en Alemania por la firma *Vereinigten Gummivarenfabriken* and y en Francia por Pellerin y Orosdi, de la *Compagnie Francaise de la Galalithe*.

³⁸ Para conseguir producir un material con las propiedades y estabilidad necesarias, la firma alemana *Vereinigten Gummivarenfabriken* y la francesa *Compagnie Francaise de la Galalithe* aunaron en este año sus esfuerzos para formar finalmente la *Internacional Galalith Gesellschaft Hoff and Company*. Lograron desarrollar un nuevo proceso, denominado proceso en seco, cuyo material de partida era, como su nombre indica, gránulos de caseína en seco. Prácticamente, este tipo de proceso de fabricación se ha seguido empleando inalterado hasta nuestros días. A este respecto, ver <http://www.caseino.internet-today.co.uk> [último acceso 24 de Julio de 2009]

Finalmente, se comercializó como *Galatita* o *cuerno sintético*³⁹. El término anglosajón “Galalith” provenía de los términos originales griegos “gala”, que significa leche y “lithos”, que significa piedra. Ya durante la década de 1920 fue el material más empleado en la fabricación de botones, y su centro de fabricación y producción se situó en la ciudad de Schmölln (en Thuringia, Alemania).

Al principio se utilizó para remplazar al cuerno y otros materiales de origen natural caros y de difícil obtención. Asimismo, y debido a sus escasos gastos de producción, también se empleó como sustituto del celuloide. Además, y a diferencia de éste, podía ser tratada con agentes artificiales de coloración, por lo que fue muy utilizada para el diseño de joyas, ya que permitía la imitación de materiales naturales como el carey y el jade. Destacó por su amplia variedad de colores y efectos (Fig. V.18), especialmente por sus efectos perlados. Se destinó principalmente, aparte de para la fabricación de botones, en la producción de objetos cotidianos y de escritorio (Fig. V.17), hebillas y plumas estilográficas. Los botones y hebillas normalmente estaban teñidos en superficie, y a veces se llevaban a cabo otras operaciones mecánicas para dejar visibles zonas del color original, con lo que se producían efectos bicolorés⁴⁰. También son muy conocidas las imitaciones de mármol y piedra logradas con la *galatita*.

FIG. V.17. DIVERSOS OBJETOS DE CASEÍNA FORMALDEHÍDO. CORTESÍA GERSON LESSA.



³⁹ También denominado comercialmente en Gran Bretaña *Erinoid* (*Erinoid Ltd.*), *Lactoid* (*BX Plastics*) y *Dorcasine* (*Chas. Horner Ltd.*). Asimismo en EEUU se ha comercializado como *Aladdinite* (*Aladdinite Co.*) o *Ameroid* (*American Plastics Corp.*). Además de estos, existen más de 70 nombres comerciales diferentes, tal y como ha recogido John Morgan en <http://www.caseino.internet-today.co.uk> [último acceso 24 de Julio de 2009].

⁴⁰ Debido a que la *galatita* y el *celuloide* fueron utilizados para aplicaciones similares y en colores parecidos, aunque las formas son normalmente diferentes, estos materiales habitualmente se confunden. Generalmente, los artículos de *galatita* han sido fabricados mecánicamente a partir de láminas gruesas, mientras que en el caso del *celuloide*, son más usuales las láminas delgadas termomoldeadas. Es importante diferenciar ambos materiales, ya que requieren condiciones de almacenaje diferentes.



FIG. V.18. MUESTRARIO DE ALGUNOS ACABADOS DISPONIBLES EN ERINOID.

La superficie de este plástico semi-sintético podía ser sometida (excepto en el caso de objetos teñidos tan sólo en esta zona externa) a un pulido de tipo mecánico (mediante abrasivos en seco) o a un pulido de tipo químico por inmersión en una solución caliente de hipoclorito.



FIG. V.19. BOTONES FABRICADOS EN PLÁSTICO DE CASEÍNA, c.1940.

Debido a sus interesantes propiedades este material ha sido considerado y a menudo definido como “el más noble de los plásticos” y sigue siendo utilizado en la actualidad, especialmente en la fabricación de botones (Fig. V.19), ya que presenta una gran resistencia al contacto con la plancha caliente y al lavado en seco.

* * * * *

CAPÍTULO VI

HISTORIA Y TECNOLOGÍA DE LOS PLÁSTICOS
SINTÉTICOS HASTA 1945

CAPÍTULO VI. HISTORIA Y TECNOLOGÍA DE LOS PLÁSTICOS SINTÉTICOS HASTA 1945

VI.1. INTRODUCCIÓN

Los primeros polímeros de origen totalmente sintético fueron obtenidos durante la segunda mitad del s. XIX, prácticamente de modo simultáneo al momento de aparición de los últimos plásticos semi-sintéticos (fundamentalmente *acetato de celulosa* y *plásticos de caseína*). Sin embargo, los materiales obtenidos en aquel momento no reunían las propiedades adecuadas para tener utilidad práctica.

Años más tarde, ya durante la II Guerra Mundial y ante la falta de suministro de materias primas que el conflicto bélico había ocasionado (especialmente caucho y fibras textiles como la seda), surge la industria de los plásticos sintéticos que, desde sus primeras aportaciones, experimentará un gran desarrollo. Este auge estuvo incentivado por las aportaciones de Staudinger en los años 20 y de Carothers en los años 30 y, especialmente, por la necesaria búsqueda de nuevos materiales.

Puede considerarse que la historia de los polímeros sintéticos se inicia con la obtención de tres importantes polímeros derivados del *formaldehído*: el *fenol-formaldehído* y los *amino-formaldehídos* (*urea* y *melamina-formaldehído*). El primer protagonista de esta historia fue el químico Leo Hendrik Baekeland (1863-1944), que en el año 1907 sintetiza de forma deliberada y controlada un polímero¹, el *fenol-formaldehído*, a partir de los correspondientes monómeros (*fenol* y *aldehído fórmico*). Este producto se comercializó bajo la denominación de *baquelita* y, debido a sus excelentes propiedades de resistencia al calor, baja conductividad eléctrica y su admisión de cargas de muy diferentes tipos, tuvo y sigue teniendo múltiples aplicaciones: como resina de moldeo², para laminados³, adhesivos⁴ y en la preparación de barnices y pinturas⁵.

¹ Hay que señalar que los resultados obtenidos por Baekeland se apoyaron en los trabajos de otros investigadores tales como Bayer, que en 1872 descubre que la reacción entre *fenoles* y *aldehídos* proporciona una resina insoluble, y, más tarde, en 1891, en colaboración con Kleeberg, estudia la reacción entre el fenol y un aldehído.

² Hay que destacar su utilización como resina de moldeo para la obtención de piezas eléctricas: cajas de fusibles, piezas de automóviles (tapa de delco), radio, televisión, y electrodomésticos. Se emplea en la obtención de numerosos útiles de uso doméstico, tales como tostadores, mangos de baterías de cocina.

³ Laminados decorativos de superficies y laminados industriales para piezas eléctricas.

En comparación con sus precursores semi-sintéticos, los materiales sintéticos fenoplásticos eran considerablemente más robustos, más resistentes al calor y mejores aislantes. Estas propiedades se mejoraron con la aparición de las amino resinas (principalmente con las resinas de *urea* y *melamina-formaldehído*), desarrolladas a partir de los años 20.

Como ya se ha mencionado, el periodo de la II Guerra Mundial fue decisivo en la historia de los plásticos. La intensificación de las investigaciones en el área de los materiales sintéticos promovida por las necesidades generadas por este conflicto bélico, provocó que en un periodo muy breve de tiempo se produjeran numerosos descubrimientos y nuevos desarrollos, algunos de los cuales cobrarían una importancia fundamental años después, durante el tiempo de la posguerra.

De este modo, el desarrollo industrial de uno de los plásticos más relevantes del s. XX, el *poli(vinil cloruro)* o PVC está profundamente ligado a una circunstancia histórica como fue la invasión de Malasia por parte de las tropas japonesas. Este acontecimiento provocó un gran encarecimiento del caucho como materia prima y generó, por tanto, la necesidad de encontrar un sustituto para el caucho vulcanizado. Como se verá a lo largo de este capítulo, otro material de gran relevancia industrial como es el *poli(metil metacrilato)* o PMMA, también sufrió un gran avance en el perfeccionamiento de su procesamiento industrial debido a las necesidades creadas por la industria bélica a nivel mundial.

Un ejemplo ilustrativo de la importancia de estos nuevos materiales lo constituye la publicación de la imagen, que bajo el título de “Sintética: A New Continent of Plastics”, aparecía en la revista *Fortune* en el año 1940 (Fig. VI.1). En ella aparecían numerosos “territorios” reservados a los nuevos plásticos (*melamina*, *resinas fenólicas*, *urea formaldehído*, la isla *rayón*, etc.).

⁴ Se emplea como adhesivo en la fabricación de madera contrachapada.

⁵ Baekeland estudió detenidamente el proceso de polimerización por el que se obtenía esta resina y llegó a la conclusión de que transcurre en dos etapas, y en su desarrollo influyen la concentración de los reactivos, así como el tipo de catalizador utilizado (alcalino o ácido). El adecuado control de estos factores permite obtener un material parcialmente polimerizado o prepolímero –*Resoles* y *Novolacas*– fácilmente solubles en disolventes orgánicos (alcohol, acetona, ésteres) y aceites, y que son utilizados en la elaboración de barnices y pinturas.

Esta imagen, además de poner de manifiesto el interés surgido en torno a estos materiales, también permite evidenciar el desconocimiento existente en aquella época, en torno a los diferentes orígenes y sistemas de obtención de los distintos plásticos. En la geografía diseñada para esta “nueva tierra”, se entremezclan materiales naturales, semi-sintéticos y sintéticos.

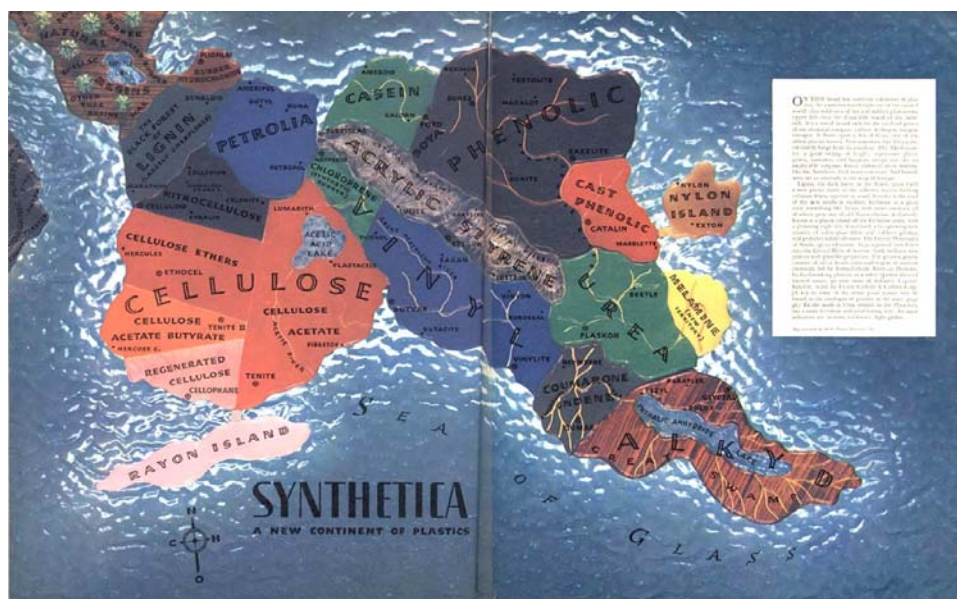


FIG.VI.1. IMAGEN PUBLICADA EN *FORTUNE* (1940) TITULADA
 "SYNTHETICA: A NEW CONTINENTS OF PLASTICS"

En este capítulo se describe el desarrollo histórico y la composición de los principales plásticos sintéticos de moldeo desarrollados hasta el fin de la II Guerra Mundial (1945), todos ellos de interés dentro del contexto artístico y cultural. Por tanto, este estudio se inicia con los polímeros de *fenol-formaldehído* y los *aminoplastos* y finaliza con tres plásticos de gran relevancia: el *poli(cloruro de vinilo)*, el *poli(metilmetacrilato)* y el *poli(estireno)*. En estas primeras décadas del siglo XX ya se logra la síntesis y se inicia el desarrollo de otros polímeros, pero su carácter es aún experimental y no se ha producido todavía su producción a nivel industrial. Tal es el caso del *poli(etileno)*, que fue descubierto accidentalmente en Inglaterra en 1933 y que, cuatro años más tarde, comienza a fabricarse en una planta experimental. No será hasta cinco años después cuando comienza su obtención a gran escala, estando casi todo el volumen de producción reservado al aislamiento de los equipamientos de radar. También se utilizó para la fabricación de objetos de uso doméstico,

especialmente para recipientes. Este polímero fue desarrollado por ICI (Imperial Chemical Industry) y sus primeros usos tuvieron relación directa con su carácter aislante; fue utilizado como material de recubrimiento de cables eléctricos y radares. Otro de sus usos emblemáticos fue en la fabricación de recipiente de uso alimentario, conquistando el mercado americano bajo la marca de *Tupperware* en 1949, que tiene su origen en el nombre de su inventor y distribuidor, Earl S. Tupper (1907-1983).

Otros polímeros sintéticos como la *poliamida*, se emplearon de manera masiva procesados en forma de fibra⁶ y no como material de moldeo. En torno a los años 30, la lucha por la hegemonía en la industria de los plásticos, se libró entre las dos potencias industriales de la época: EEUU y Alemania, especialmente entre las compañías Du Pont de Nemours y I.G. Farben (Bayer)⁷. Las investigaciones en torno a la *poliamida* se produjeron prácticamente de forma paralela en ambos países. Finalmente, fue Wallace Carothers quien logró sintetizar la *poliamida 66 (Nylon 66)*⁸ cuando trabajaba en los laboratorios de Du Pont de Nemours. Este hallazgo puede ser considerado como uno de los logros más importantes de la industria química americana. Alrededor de 1938 esta empresa fue capaz de poner en marcha la producción de fibras de poliamida bajo el nombre comercial de *Nylon*. En el mismo año Paul Schlack recibió la patente de obtención de la *poliamida 6 (Nylon 6)*⁹, que sólo presentaba una diferencia química mínima con la anterior. Esta poliamida se comercializó como *Perlon* por I.G. Farben también en el mismo año. Las *poliamidas* desarrollaron un importante papel en la industria bélica como material para la fabricación de paracaídas, fibras o cerdas con

⁶ La *poliamida* está considerada como la primera fibra de origen totalmente sintético, aunque ya en 1884 Chardonnet obtiene una fibra semi-sintética a partir de nitrato de celulosa disuelto en éter y alcohol.

⁷ Esta lucha finalizaría tras la guerra.

⁸ La cadena de este polímero está formada por cortas cadenas hidrocarbonadas unidas mediante enlaces *amida*, de ahí el nombre de la *poliamida*. En la designación del *nylon*, los números que acompañan al nombre están relacionados con el número de átomos de carbono que forman estas cadenas hidrocarbonadas. Esta numeración puede estar constituida por uno o dos dígitos. En el primer caso se trata de una poliamida obtenida a partir de un monómero tipo caprolactama (amida cíclica); por ejemplo el Nylon 6 [- NH-CO-(CH₂)₅-]. Otras poliamidas proceden de la reacción de un diácido y una diamina, por ejemplo, el Nylon 66 [- CO-(CH₂)₄-CO-NH-(CH₂)₄-NH-]. Por tanto, *Nylon* es un término genérico utilizado para designar fibras manufacturadas a partir de *poliamidas* sintéticas de cadena larga, que presentan grupos amida (-NHCO-) como parte integrante de la cadena polimérica. El nombre Nylon aparece por primera vez el 27 de Octubre de 1938 en el Herald Tribune Forum, donde se anunciaba el nuevo producto.

⁹ Patente estadounidense USP 2,224,321.

distintas aplicaciones. En el campo civil, la industria de la fibra sintética americana se situó en cabeza con respecto a la alemana.

* * * * *

VI.2. POLÍMEROS DE FENOL-FORMALDEHÍDO

Como ya se ha indicado, la primera gran figura de la llamada “era de los plásticos” fue el químico belga Leo Hendrik Baekeland (1863-1944), responsable de la obtención del polímero de *fenol-formaldehído*. Sin embargo, el interés por la reacción entre el *fenol* y el *formaldehído* había surgido ya algunos años antes. Dentro de los precedentes de los trabajos de Baekeland¹⁰ hay que destacar la aportación del químico alemán Adolf von Baeyer, quien en 1872 logra condensar un *fenol* trifuncional y un *formaldehído* difuncional.

En las siguientes décadas su pupilo, Werner Kleeberg, y otros químicos investigaron más ampliamente estos compuestos. Así, en 1891, Kleeberg abordó el estudio de esta reacción con motivo de una amplia investigación sobre el *formaldehído*, sustancia que en esta época comienza a comercializarse. En este estudio constató que el calentamiento del *fenol* y el *formaldehído*, en presencia de ácido clorhídrico, daba como resultado una masa resinosa de aspecto pastoso, que lentamente se iba endureciendo. Sin embargo, el fuerte desprendimiento de gas al inicio de la reacción daba como resultado un material poroso, quebradizo y no apto para su utilización (MEIKLE, 1997: 36-37).

En torno a 1900, diversos químicos retomaron las investigaciones sobre la reacción de formación del *fenol-formaldehído* con el objetivo de emplearlo como sustituto de las resina *shellac*¹¹ o el caucho, para su uso como aislante en la industria eléctrica, donde la demanda de este tipo de materiales era creciente. Sin embargo, tampoco se llegaron a obtener materiales con verdadera utilidad práctica. Baekeland fue, por tanto, quien logró finalmente controlar las reacciones producidas en el proceso desarrollado previamente por Kleeberg. Los problemas asociados al control de este proceso se lograron mediante la aplicación de calor y presión; de esta manera consiguió un material útil y de excelentes propiedades, al que denominó *Baquelita*¹².

¹⁰ Ver ‘major industrial polymers’ en Encyclopædia Británica, <http://www.britannica.com/eb/article-76466> [último acceso 11 de febrero de 2010].

¹¹ Este material resultaba muy caro; su alto coste queda recogido en los textos de Baekeland (BAEKELAND, 1913: 506-508), tal y como aparece en MEIKLE, 1997, p. 320.

¹² El término anglosajón original fue *Bakelite* (derivado del nombre de Baekeland). En las primeras referencias encontradas sobre este material, también aparece como *Bakalite*, término que pronto dejó de emplearse.

Ya en su juventud, Baekeland fue un alumno destacado en la Universidad de Gante, en la que se especializó en Química. En 1884 (con tan sólo 21 años de edad) obtiene el Doctorado en Ciencias con la calificación de máxima *Cum Laude* (KETTERING, 1947: 5). Su primer gran logro comercial se produce en 1899, año en el que vende a Eastman Kodak la compañía y los derechos de fabricación de uno de sus grandes inventos: el papel fotográfico *Velox*¹³. Los importantes beneficios derivados de esta transacción (la cantidad recibida fue de 1.000.000 de dólares americanos¹⁴) le proporcionaron la posibilidad de establecer sus propios laboratorios en Yonkers (Nueva York); en estos laboratorios logró, años después, controlar la reacción de condensación entre el *fenol* y el *formaldehído* (QUYE; WILLIAMSON, 1999: 15).

Los primeros documentos en torno a la obtención de la baquelita son las notas de laboratorio redactadas por el propio Baekeland con fecha del 20 de Junio de 1907. En ellas queda reflejado que el material obtenido en aquél momento difería muy poco del material patentado dos años más tarde. En estas anotaciones se describía el calentamiento del *fenol* y el *formaldehído* en presencia de un catalizador (ácido clorhídrico o cloruro de cinc, reemplazados luego por amoníaco), para obtener un “producto de condensación líquido”, al que designa como A. Según sus notas, esta sustancia, soluble en alcohol, acetona o *fenol*, podía solidificar mediante calentamiento, transformándose en la sustancia que designa como B, un producto elástico semejante al caucho, parcialmente soluble y que podía ser reblandecido por calentamiento. La prolongación de este calentamiento daba como resultado el material C, una goma “infusible e insoluble”, que se ablandaba en *fenol* a temperatura de ebullición, y que se consideraba como el “producto final de la condensación”¹⁵. Cualquiera de los productos (A, B, C) resultantes de las sucesivas etapas descritas

¹³ El papel fotográfico *Velox* se obtenía preparando *cloruro de plata* en una suspensión coloidal novedosa. Mediante su empleo, los tiempos de exposición requeridos se reducían considerablemente y podía emplearse incluso con fuentes de luz artificial (KETTERING, 1947: 7). En los primeros años de su fabricación, este tipo de papel no tuvo gran éxito, debido a que los fotógrafos no estaban familiarizados con el procesado que requería. Ver MEIKLE, 1997, p. 35.

¹⁴ A este respecto, ver ‘Baekeland, Leo Hendrik’ en *Encyclopædia Británica*, <http://www.britannica.com/eb/article-9011719> [último acceso 11 de febrero de 2010].

¹⁵ En las descripciones que Baekeland hace posteriormente del proceso, unificará los productos B y C, en un único producto al que nombra B y que será el resultado de la consecución de las dos primeras etapas del proceso. Este es un producto de condensación “intermedio” que, en la siguiente etapa, dará lugar al producto “final” C que es la *baquelita*.

podían ser introducidos en un digestor horizontal (conocido como “baquelizadora”¹⁶) (Fig. VI.2), en el que mediante el calentamiento a unos 150°C bajo presión, se obtenía el producto denominado “D”, completamente insoluble e infusible.



FIG. VI.2. BAQUELIZADORA DE HIERRO EMPLEADA POR BAEKELAND EN 1909 PARA LA APLICACIÓN DE CALOR Y PRESIÓN SOBRE EL FENOL-FORMALDEHÍDO. CORTESÍA DE NATIONAL MUSEUM OF AMERICAN HISTORY, EEUU.

En cuanto a las patentes registradas por Baekeland, hay que señalar que la primera que solicita, relacionada con los productos de condensación resultantes de la reacción entre el *fenol* y el *formaldehído*, se refiere a un método para endurecer materiales fibrosos y celulares (BAEKELAND, 1910 [A])¹⁷. De este modo queda descrito en sus reivindicaciones:

“[Reivindico] El método de fabricación de artículos que contengan productos de condensación de los fenoles y el formaldehído, que consiste en impregnar

¹⁶ La analogía entre el proceso descrito por Baekeland y el empleado para la fabricación del caucho vulcanizado resulta evidente. Así, la vulcanizadora y la baquelizadora son maquinarias muy semejantes, ya que ambas emplean el calor y presión para el procesado del polímero. El propio Baekeland reconoció esa analogía afirmando que “*es similar en algunos aspectos a la vulcanización de productos del caucho*”. Ver MEIKLE, 1997, p. 37.

¹⁷ Hay que señalar que en este caso, la fecha de solicitud de patente (18 de Febrero de 1907) es anterior a la solicitud de patente de Baekeland, 1909 (fecha de solicitud: 13 de Julio de 1907). Sin embargo, la United States Patent Office concede antes la segunda que la primera.

materiales porosos con fenoles, sometiéndolos a la acción del formaldehído bajo presión en un recipiente cerrado, aplicando calor, manteniendo la presión del gas lo suficiente para prevenir la disociación del producto de condensación formado, y continuando la operación hasta que se forme el producto de condensación infusible entre fenoles y formaldehído.”

Finalmente, en la patente de 1909, Baekeland detalla el proceso de fabricación de objetos a partir del producto de condensación formado entre el *fenol* y el *formaldehído* (BAEKELAND, 1909 [A]). Las reivindicaciones son las siguientes:

“1. El método para producir un producto duro, compacto, insoluble e infusible por condensación de fenoles y formaldehído, que consiste en la reacción de un cuerpo fenólico con el formaldehído, que así se convierte en un cuerpo duro, insoluble e infusible por la acción combinada de calor y presión.

2. El método de fabricación de artículos que contengan productos de condensación de fenoles y formaldehído, que consiste en una reacción de un cuerpo fenólico con el formaldehído, produciendo de este modo un producto de reacción capaz de transformarse por calentamiento en un cuerpo insoluble e infusible, formando artículos a partir del mencionado producto de reacción, obteniendo artículos duros, insolubles e infusibles por aplicación de calor y presión.

3. El método de fabricación de artículos que contengan un producto de condensación entre fenoles y formaldehído insolubles e infusible, que consiste en una reacción sobre un cuerpo fenólico con el formaldehído, produciendo por tanto un producto de reacción capaz de transformarse por calor en un cuerpo insoluble e infusible, separando el agua del producto resultante, fabricando el artículo a partir de del producto de reacción mencionado y obteniendo un artículo duro, insoluble e infusible por aplicación de calor y presión.

4. El método de fabricación de artículos que contengan productos de condensación insoluble e infusible entre fenoles y formaldehído, que consista en una reacción sobre un cuerpo fenólico con el formaldehído, produciendo por tanto un producto capaz de transformarse por calentamiento en un cuerpo insoluble e infusible, produciendo un artículo a partir de dicha reacción y con

un material de relleno, obteniendo un artículo duro, insoluble e infusible por aplicación de calor y presión.

5. Dentro del método de fabricación de artículos que contengan productos de condensación insolubles e infusibles entre fenoles y formaldehído, la etapa que consiste en separar el agua de la mezcla del cuerpo fenólico y a una disolución acuosa del formaldehído por adición a la citada mezcla de una sal metálica soluble en agua y adaptada para provocar esta separación.”

La información suministrada por Baekeland en esta patente se completará con otra solicitada unos meses más tarde¹⁸ en la que se hace mención a la posible dosificación de los componentes (BAEKELAND, 1909 [C]):

“Como ejemplos de proporciones adecuadas de los ingredientes, se pueden mencionar los siguientes:

Ejemplo 1. Fenol 50 partes de peso, formaldehído comercial 30 a 70 partes de peso, amoníaco acuoso 1 a 10 partes de peso.

Ejemplo 2. Fenol 50 partes de peso, formaldehído comercial 30 a 70 partes de peso, anilina 1 a 7 partes de peso.

Ejemplo 3. Fenol 50 partes de peso, formaldehído comercial 30 a 70 partes de peso, hidróxido o carbonato de potasio o de sodio 0,5 a 6 partes de peso.”

Con esta misma fecha¹⁹ se concederá también la patente en la que se hace referencia a la mejora del control del proceso, de modo que se detuviera la reacción en un estado intermedio en el que el polímero todavía podía verse afectado por acción de algunos disolventes o moldeado por calor. Así en las reivindicaciones se menciona (BAEKELAND, 1909 [D]):

“1. Un producto de condensación resultante de la reacción de un cuerpo fenólico y el fomaldehído, siendo este producto de condensación sólido a

¹⁸ Patente US 942,809 solicitada el 15 de Octubre de 1907.

¹⁹ Aunque fue concedida por la *United States Patent Office* en la misma fecha, la solicitud de patente se realiza con fecha 4 de Diciembre de 1907.

cualquier temperatura, duro cuando está frío y blando y elástico cuando es calentado, pero infusible e insoluble en alcohol, glicerina, formaldehído o mezclas de ellos, pero que se hincha en fenol o acetona sin producir su completa disolución.

[...] 4. El método de fabricación de un producto de condensación de un cuerpo fenólico con el formaldehído, que consiste en la reacción del cuerpo fenólico con el formaldehído, deteniendo la reacción cuando el producto es infusible e insoluble pero todavía puede ser ablandado bajo la influencia del calor, moldeando y endureciendo dicho producto.”

Las siguientes patentes concedidas a Baekeland estarán centradas en las posibles aplicaciones que el nuevo polímero tenía a nivel industrial. En la primera de ellas se describe el uso del *fenol-formaldehído* como recubrimiento para recipientes alimenticios (BAEKELAND, 1910). Así, se mencionaba que:

“[Hasta el momento] para este uso se han empleado barnices de shellac, lacas nitrocelulosicas y barnices grasos. La principal desventaja de este tipo de sustancias es que ninguna de ellas resiste las influencias físicas y químicas a las que son sometidas por la peculiar naturaleza de algunas sustancias alimenticias o por el proceso de envasado. [...]

Con el propósito de evitar estos inconvenientes, he elegido una sustancia que soporta todas estas situaciones a las que se somete un contenedor alimenticio y que no se ve afectada por ningún disolvente; que además soporta los químicos, es infusible y resistente a temperaturas relativamente elevadas, así como al vapor y el agua hirviendo. Todas estas valiosas propiedades se encuentran en el producto de condensación entre los fenoles y el formaldehído insoluble e infusible.”

La composición de este tipo de sustancia, empleada como recubrimiento protector de recipientes metálicos, podía verse modificada por la adición de otras que mejoraran su adherencia:

“La adherencia se puede mejorar añadiendo en la capa protectora cantidades importantes de materiales de relleno, como polvo de sílice, polvo de vidrio, polvo de pizarra, asbestos, piedra de Cornualles o materiales similares”.

Otras patentes recogerán, por ejemplo, su empleo en la elaboración de abrasivos, ya que los materiales anteriormente empleados para aglutinar²⁰ las cargas abrasivas (carborundum²¹, corindón²², esmeril²³, arena, polvo de vidrio, óxido de hierro o piedra pómez) resultaban más costosos y ofrecían peores resultados (BAEKELAND, 1909 [E]). Otras aportaciones se recogen en la patente referida al empleo del *fenol-formaldehído* en disolución como barniz (BAEKELAND, 1910 [C]), o como recubrimiento protector de cables u otras componentes eléctricos (BAEKELAND, 1917)²⁴.

El gran logro de Baekeland consistió en frenar la reacción entre el *fenol* y el *formaldehído* mientras la resina se encontraba todavía en un estado fusible y soluble (resina en fase A), de manera que todavía podía ser disuelta en disolventes comerciales y mezclada con cargas. La resina, que en este punto se denominaba *resol*²⁵, pasaba entonces por un estado B en el que, aunque prácticamente era infusible e insoluble, podía ser reblandecida mediante aplicación de calor para adquirir la forma final deseada, mediante el uso de moldes apropiados²⁶.

²⁰ En esta patente se mencionan aglutinantes tales como colas animales, shellac, nitrocelulosa o caucho, las cuales se habían empleado hasta el momento para este fin.

²¹ Marca registrada de un carburo de silicio fabricado por reacción química de arena y carbón a altas temperaturas en horno eléctrico y por otros métodos (HAWLEY, 1975: 175). Fue fabricado accidentalmente por primera vez por Edward Atcheson en 1884 y patentado en el año 1893.

²² Mineral natural compuesto de óxido de aluminio, que contiene a veces pequeñas cantidades de hierro, magnesio, sílice, etc. Ver HAWLEY, 1975, p. 241.

²³ El esmeril se compone de una mezcla íntima y finamente granular de corindón y magnetita o hematite. Fundamentalmente se extrae de Grecia y Asia Menor y se ha empleado extensamente como abrasivo. Ver CHAMBERS, 1979, p.630.

²⁴ Esta patente es solicitada por Baekeland en calidad de representante de la *General Bakelite Company* de Nueva York.

²⁵ El *resol* o *resina en fase A* es soluble en la mayoría de disolventes comunes, tales como alcoholes y cetonas, y funde a temperaturas inferiores a 150°C. Es el constituyente de la mayoría de barnices comerciales para laminados, utilizándose también en polvos de moldeo especiales. Ver HAWLEY, 1975, p. 739.

²⁶ La resina en fase B tiene un valor comercial muy limitado, dado que solamente es parcialmente soluble en disolventes comerciales y no funde hasta los 150-180°C. Ver HAWLEY, 1975, p. 739.

Una vez que había curado completamente, se alcanzaba el estado C²⁷, que consistía en una resina termoestable²⁸. De este modo ha quedado descrito el proceso de fabricación en algunos textos de la época (DESMARETS, 1913: 646):

“Si hacemos actuar el fenol o el cresol sobre el formaldehído, se forman, bajo las condiciones adecuadas, diversos productos resinosos [...]. El Dr. Baekeland trabaja en medio alcalino; de todos los procedimientos ensayados, es el suyo el que ha proporcionado mejores resultados. El producto así obtenido es plástico: calentado a 120-200°C en autoclave, bajo una presión de aire o de ácido carbónico aproximadamente de 10 atmósferas, se transforma en una materia dura de aspecto dorado [...]. La novedad del proceso es el calentamiento en autoclave, ya que calentando sin presión se obtiene una masa porosa y, en consecuencia, inutilizable.”

Una vez patentado el material, que químicamente es *polioxibencilmetilenglicoanhidro*, el 5 de Febrero de 1909 Baekeland comunica su descubrimiento a la sección de Nueva York de la American Chemical Society y redacta el texto en el que se describe el nuevo material²⁹.

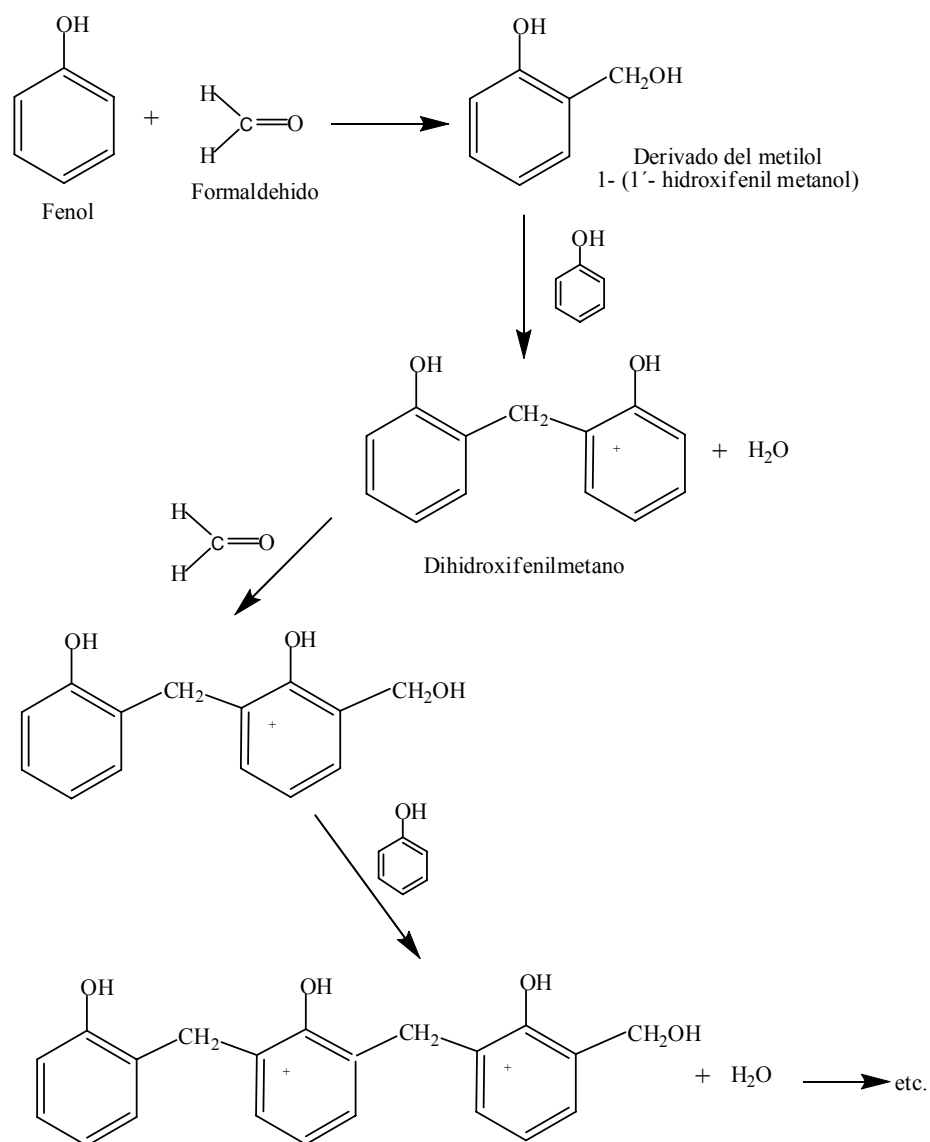
Básicamente, la polimerización del *fenol* y el *formaldehído* consistía en una primera reacción de adición del *fenol*³⁰ en la que se formaba un derivado del metilol (-CH₂OH), seguida de una reacción de condensación con eliminación de agua. Estas reacciones se iban produciendo de manera sucesiva, tal y como se muestra en la siguiente figura:

²⁷ La resina en fase C es descrita por Desmarets como una masa incolora o ligeramente amarilla, con peso específico de 1,25 y mal conductora del calor y de la electricidad. Ver DESMARETS, 1913, p.647.

²⁸ Ver ‘Major industrial polymers’ en *Encyclopædia Britannica*. <http://www.britannica.com/eb/article-76466> [último acceso 11 de febrero de 2010].

²⁹ A este respecto, consultar el artículo de PEGUM, P. ‘Belgian who brought home the Bakelite’ disponible en <http://www.soci.org/SCI/general/2004/html/ge383.jsp> [último acceso 11 de Febrero de 2010].

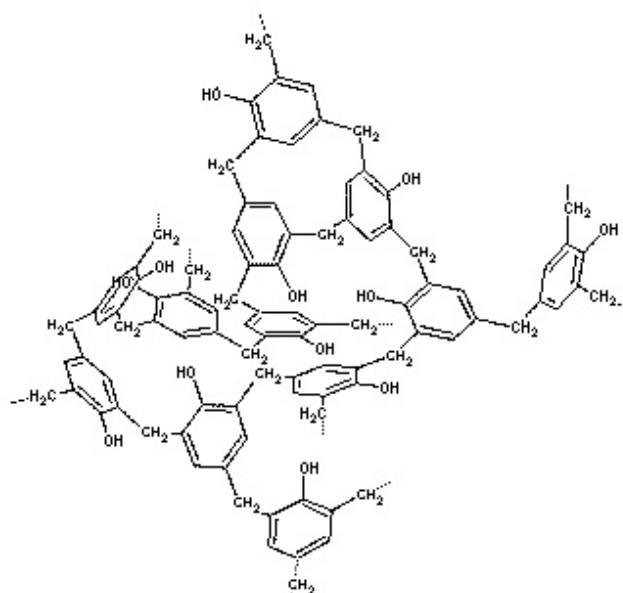
³⁰ Esta reacción de adición puede tener lugar en la posición *orto* y *para*.



El producto resultante es un polímero de bajo peso molecular, soluble y que sigue siendo un *fenol*³¹.

A partir de los numerosos grupos -OH que presenta en su cadena, puede continuar reaccionado; en este caso la polimerización será por condensación y la estructura finalmente formada entrecruzada:

³¹ Estos prepolímeros se conocen como *Novolacas*.



En la presentación que Baekeland hizo ante la American Chemical Society, mostró algunos objetos (válvulas y otras pequeñas piezas eléctricas) (Fig. VI.4) fabricados con este material por la *Boonton Rubber Manufacturing Company*. Con esta demostración obtuvo un gran éxito entre la comunidad científica norteamericana.



FIG. VI.4. PRIMERAS APLICACIONES DE LA BAQUELITA COMO RESINA DE MOLDEO PARA LA FABRICACIÓN DE COMPONENTES ELÉCTRICOS.

Este nuevo producto fue presentado por Baekeland como un material “*perfectamente insoluble, infusible, y no sensible a la mayoría de productos químicos, excelente como aislante para el calor y la electricidad*” (BAEKELAND, 1909: 155 [B]). Poseía además una gran dureza, de manera que no se rayaba fácilmente, lo que lo hacía “*muy superior a la goma shellac e incluso al caucho vulcanizado*”. Su principal problema residía en su falta de flexibilidad, derivada de su estructura entrecruzada. Sin embargo, podía ser fabricado con unos costes reducidos y comercializarse a un precio muy competitivo.

En cuanto a su empleo como material de moldeo, hay que señalar que diversos textos de la época recogen la frecuente adición de cargas al polímero, antes de completar su curado o endurecimiento en el molde (DESMARETS, 1913: 646-647), tal y como se muestra a continuación:

“En general, no se emplea la baquelita en estado puro; su precio elevado limita su empleo de esta manera. Se mezcla, mediante previo calentamiento, con cuerpos fibrosos: celulosa, amianto, etc. Así se han fabricado cuadros de distribución de corriente eléctrica que sustituyen a los fabricados en mármol o en pizarra.”

Esta adición de cargas podía producirse en cantidades considerables. Entre ellas, además de las indicadas en la reseña anterior, también encontramos materiales como serrín o asbestos³². Aunque teóricamente los objetos moldeados a partir del *fenol-formaldehído* podían ser completamente transparentes; sin embargo, esta frecuente incorporación de serrín daba como resultado coloraciones oscuras y opacas. Asimismo, los únicos pigmentos que podían emplearse con buenos resultados para disimular el empleo de estas cargas eran de coloración negra o marrón (MEIKLE, 1997: 74), con lo que el resultado final era, invariablemente, una pieza de coloración oscura.

Asimismo, hay que señalar que los objetos moldeados a partir de *fenol-formaldehído* experimentaban fácilmente cambios en su coloración. Así, en 1928 un

³² Los *asbestos* son un grupo de minerales de silicato magnésico impuro que tienen estructura fibrosa. Ver HAWLEY, 1975, p.90.

fabricante se quejaba de que las plumas estilográficas azules “*de repente, se han convertido en verdes, y no precisamente en un verde muy bonito*”³³.

Dentro de las formas de moldeo de la *baquelita* encontramos, por una parte, la que se lleva a cabo vertiendo un prepolímero viscoso en moldes simples y abiertos y otra, más habitual, que se consigue mediante aplicación de calor y presión al polvo de moldeo en moldes de acero. Las resinas empleadas en el primer sistema de moldeo, generalmente, no contienen cargas y fueron producidas en una amplia variedad de colores transparentes, traslúcidos y opacos. En el segundo sistema, el material de moldeo siempre contiene una carga, a veces inorgánica (especialmente para los objetos de moldeo que deban ser resistentes al calor), pero la más común fue el serrín. En parte debido a la presencia de esta carga, el abanico de posibles colores sólo comprende tonalidades oscuras.

Uno de los principales beneficios que aportaba este nuevo material era su excelente resistencia al agua³⁴. Esta propiedad queda ya recogida en algunos textos científicos de la época (LEOPOLD; JOHNSTON, 1928: 878) en los que se menciona que:

“De estos resultados se extrae que el grado de penetración del agua en este tipo de Baquelita es tan bajo que bajo condiciones atmosféricas normales la cantidad de agua absorbida será insignificante; sin duda, este es un factor de calidad de este material como aislante eléctrico.”

Los primeros usos de la resina del *fenol-formaldehído* fueron en forma de disolución para fabricar recubrimientos aislantes eléctricos e impregnación de papeles y tejidos (QUYE; WILLIAMSON, 1999: 15). Las aplicaciones de la baquelita incluían su empleo como material de moldeo, como recubrimiento protector, como adhesivo o aglutinante, como barniz para impregnar maderas blandas o tableros de fibras. El propio Baekeland destacaba también la relevancia que la baquelita tendría en “*las muchas aplicaciones en el ámbito de la ingeniería*” (BAEKELAND, 1909: 156 [B]).

³³ Carta del fabricante A. Munro, fechada el 3 de Octubre de 1928, tomada de MURRAY, D. ‘Action of Light on Coloured Bakelite’, *Nature*, 1 de Diciembre de 1928, vol. 122, p. 845.

³⁴ Por su excelente resistencia a la humedad, el *fenol-formaldehído* se continúa empleando en la actualidad como adhesivo para exteriores. Los polímeros de fenol-formaldehído proporcionan excelentes adhesivos para tableros de fibras y maderas laminadas, dada la formación de enlaces químicos con la lignina presente en la madera. De hecho, actualmente, el uso más extendido de esta resina las encontramos en este campo.

Aunque la *baquelita* fue utilizada durante la I Guerra Mundial casi exclusivamente para la producción militar, ya a partir de los años 20 su uso se extiende, alcanzando muchos ámbitos. Debido a sus características de buen aislante del calor y la electricidad, resultó ser un plástico ideal para su uso en la fabricación de piezas eléctricas, tales como interruptores de luz.

Ya en la década de 1930, conocidos diseñadores comenzaron a explotar la gran facilidad que presentaba el material para el moldeo de objetos de tres dimensiones, convirtiéndose en el más empleado en la fabricación de objetos de uso cotidiano, tales como cámaras fotográficas, boquillas para pipas, bolas de billar, pomos, botones, mangos, carcasas de radios, gramófonos, secadores de pelo, etc. Pero entre todos ellos hay que destacar el clásico teléfono fabricado en baquelita (Fig. VI.6), desarrollado en torno al año 1925, y que se ha convertido ya en un clásico del diseño industrial del siglo XX. Asimismo, la *baquelita* fue uno de los materiales más característicos y populares del diseño de joyas de estilo *Art-Decó*.



FIG. VI.6. IZ. CARCASA DE RADIO (C.1945).
CORTESÍA GERSON LESSA. ABAJO, TELÉFONO
(C.1930), AMBOS DE BAQUELITA,



En cuanto a la comercialización del material, hay que señalar que en 1926 la *Bakelite Corporation* edita una publicación de promoción del “*Material de los Cien Usos*”, en el que se mostraban cuidadas ilustraciones de las aplicaciones de la baquelita para usos domésticos (Fig. VI.7). En ella se hacía referencia al “*infinito número de aplicaciones presentes y futuras*” (MEIKLE, 1997: 31).

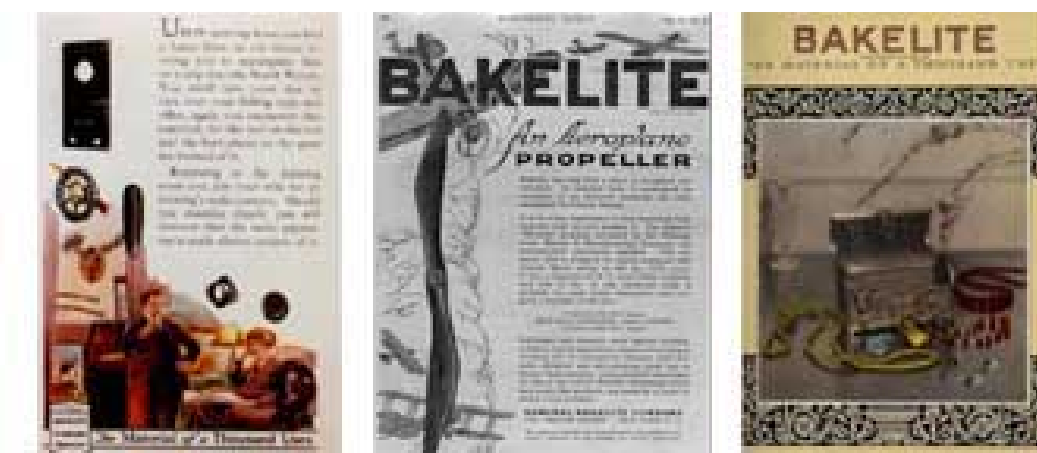


FIG. VI.7. DIVERSOS ANUNCIOS PUBLICITARIOS EMPLEADOS EN LA PROMOCIÓN DE LA BAQUELITA

El logotipo empleado para la comercialización de *Baquelita* apareció en la primera década del siglo XX y su diseño original se fue modificando a lo largo de la primera mitad del ese siglo (Fig. VI.8).



FIG. VI.8. DIVERSOS DISEÑOS DEL LOGOTIPO DE LA MARCA BAQUELITA EMPLEADAS EN LA COMERCIALIZACIÓN DE OBJETOS DE BAQUELITA

La primera versión (versión A) consistía en la inicial del nombre (una “B”), bajo la que se situaba el símbolo matemático del infinito, en alusión a los

innumerables usos que podía tener el material. Este logotipo fue reemplazado en torno al año 1926 por una nueva versión que incluía una forma trilobulada, referida a la unión de las compañías *General Bakelite*, *Condensite* y *Redmanol Chemical Products* para formar la *Bakelite Corporation* (versión B). En 1956 nuevamente se moderniza el logotipo (versión C), manteniendo los mismos elementos de diseño, pero cambiando el color. Este logotipo seguirá empleándose hasta la desaparición de la compañía.

La baquelita llegó a convertirse en la sucesora del nitrato de celulosa. Así se mencionaba que “*se pueden fabricar en baquelita todos los objetos en los que se empleaba el celuloide*” (DESMARETS, 1913: 647). Con el perfeccionamiento de este polímero, Baekeland se convirtió en uno de los grandes personajes científicos y empresariales de la época, tal y como certifica su aparición en la portada, a página completa, de la revista *Time* con un único titular “*No arderá. No se reblandecerá*”, referido a las propiedades de su nuevo material (Fig. VI.9).

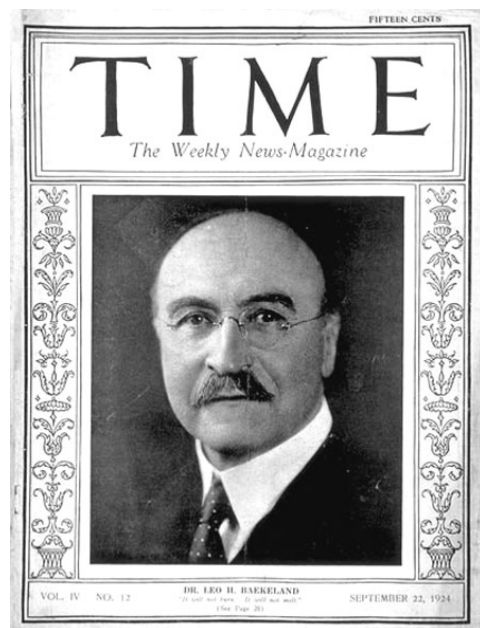


FIG. VI.9. PORTADA DE LA REVISTA TIMES
(22 DE SEPTIEMBRE DE 1924) EN LA QUE
APARECE LEO H. BAEKELAND

En relación con su empleo en el campo artístico y en el de la restauración, el *fenol-formaldehído* no es una resina de gran interés (a diferencia de su gran relevancia industrial) debido a su color, que puede variar desde el amarillo al marrón oscuro. A pesar de este inconveniente ha sido utilizado en la impregnación de maderas afectadas por la humedad y en la reproducción de materiales naturales tales como el ámbar. Como curiosidad mencionar que Van Meegeren utilizó barnices de resinas de *fenol-*

formaldehído en sus famosas falsificaciones de cuadros atribuidos a Vermeers y Pieter de Hooghs (HERNÁNDEZ, 2007:47; BREEK; FROENTJES, 1975).

A pesar de las limitaciones indicadas, su gran interés industrial y su empleo en la fabricación de multitud de objetos son responsables de que forme parte de la composición material de piezas que se conservan en Museos, tales como Museos de Artes Decorativas y de Ciencia y Tecnología.

A continuación se muestran las denominaciones comerciales asignadas a los plásticos de moldeo de *fenol-formaldehído* y a los laminados del mismo material junto a sus respectivos fabricantes:

NOMBRE COMERCIAL	FABRICANTE
ACROLITE	Consolidated Molded Products Corp,USA
AEROPLASTIC	Aeroplastics Ltd,UK
AMBERLITE	Resinous Products & Chemical Co,USA
AQUALITE	National Vulcanized Fiber Co,USA
AQUAPEARL	Catalin Corp,USA
ARAMITH	Saluc SA, Belgium
ARCOLITE	Consolidated Molded Products Corp,USA
AZOLONE	Belgian Phenolic
BAKELITE	Bakelite Corp,USA Bakelite Ltd,UK. Union Carbide
BAKER CAST RESIN	Baker Oil Tool Co,USA
BECKACITE	Beck,Koller & Co,UK
BONDEX	McInerney Plastics Co,USA
CARVACRAFT	J.Dickinson & Co,UK
CATABOND	Catalin Corp,USA
CATALEX	Catalin Ltd,UK
CATALIN	Catalin Corp,USA and Catalin Ltd,UK
CEGEITE	French Phenolic

CELLANITE	Continental-Diamond Fiber Co,USA
CO-RO-LITE	Columbian Rope Co,USA
CRYSTLE	Marblette Corp,USA
DEKORIT	German Phenolic
DELARON	De La Rue Plastics, UK
DILECTO	Continental-Diamond Fiber Co,
DURALOY	Detroit Paper Products Corp,USA
DUREZ	W.R.Grace & Co,UK Durez Plastics & Chemicals,and Durite Plastics,USA.
ELO	Birkby's Ltd,UK
EPOK	British Resin Products,UK
ERINITE	Erinoid Ltd,UK
ERINOPLAST	Erinoid Ltd,UK
FABROLITE	The British Thomson-Houston Co,UK
FATURAN	German Phenolic
FEATALAK	Featly Products Ltd,UK
FEATALITE	Featly Products Ltd,UK
FIBERITE	Fiberite Corp,USA
FLUOSITE	Italian Phenolic
FORMALIN	National Plastic Products Co,USA

FORMICA	Formica Insulation Co,UK and USA
FREBOL	F.Boehm,UK
FUTURIT	Hungarian and Czechoslovakian Phenolic.
FUTUROL	Czechoslovakian Phenolic
GAYDON	John Dickinson & Co,UK
GEMSTONE	A.Knoedler Co,USA
GLASFLOSS	Durez Plastics & Chemicals Ltd,USA
HERESITE	Heresite and Chemical Co,USA
INDUR	Reilly Tar & Chemical Corp,USA
INDURITE	Indurite Moulding Powders,UK
IVORICAST	Plastics Research Co,USA
KELLITE	Kellogg Switchboard & Supply Co,USA
LAMICOID	Mica Insulator Co,USA
NOMBRE COMERCIAL	FABRICANTE:
LEUKORIT	German Phenolic
LORIVAL	United Ebonite & Lorival Ltd,UK
LUXENE	Bakelite Corp,USA
MAKELOT	Makelot Corp,USA
MARBLLETTE	Marblette Corp,USA
MIC	Molded Insulation Co,USA
MICARTA WESTINGHOUSE	Westinghouse Electrical & Mfg Co,USA
MICOID	Mica Insulator Co,and Watertown Manufacturing Co,USA.
MIR-CON	Detroit Paper Products Corp,USA
MONOLITE	Monowatt Electric Corp,USA
MOULDRITE	ICI,UK

NEILLITE	Watertown Manufacturing Co,USA
NEILL WARE	Watertown Manufacturing Co,USA
NESTORITE	James Ferguson & Sons,UK
NOBELLON	Nobell Plastics Co,USA
OLASAL	French Phenolic
OPALON	Monsanto Chemical Co,USA
PANADURA	Paramet Chemical Corp,USA
PANELYTE	St Regis Paper Co,USA
PANILAX	Micanite & Insulators Co,UK
PAXOLIN	Micanite & Insulators Co,UK
PETON	United Insulator Co
PHENAC	American Cyanamid Co,USA
PHENOID	Mica Manufacturing Co,UK
PHENOPREG	Detroit Wax Paper Co,USA
PHENROK	Detroit Wax Paper Co,USA
PHILITE	Philips Lamps,UK
PLITEX	Hood Rubber Co,USA
PREGWOOD	Formica Insulation Co,USA
PROGILITE	French Phenolic
PRYSTAL	Catalin Corp,USA
RAUZENE	US Industrial Alcohol Co,USA
REDMANOL	Union Carbide Corp,USA
REFLITE	Italian Phenolic
RESINOX	Monsanto Chemical Co,USA
RESOCEL	Micafil,UK
RESOFORM	Micafil,UK
RESOPHENE	French Phenolic
REVOLITE	Revolite Corp,USA

RESINOX	Monsanto Chemical Co,USA
REZINWOOD	L.F.Laucks Inc,USA
RICHWARE	Makalot Corp,USA
RIVTEX	Hood Rubber Co,USA
ROCKRITE	.A.Hughes & Co,UK
RYERCITE	FJos.T.Ryerson & Son,USA
SIGELIT	Czechoslovakian Phenolic
SIGIT	Czechoslovakian Phenolic
SILESIT	Polish Phenolic
SILESITOL	Polish Phenolic
SPAULDING	Spaulding Fiber Co,USA

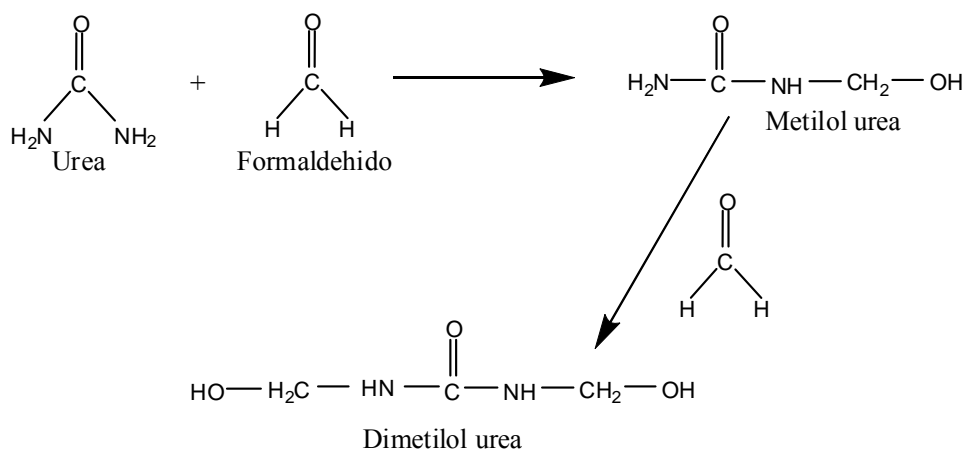
SPAULDITE	Spaulding Fiber Co,USA
STERNITE	Sterling Moulding Materials,UK
SUPER-BECKACITE	Reichold Chemicals Inc,USA
SYNTHANE	Synthane Corp,USA
TEXTOLITE	General Electric Co,USA
THERMAZOTE	Expanded Rubber Co,UK
TUFNOL	Tufnol Ltd,UK
UCINITE	Ucinite Co,USA
UNIPLAST	Universal Plastics Co,USA

* * * * *

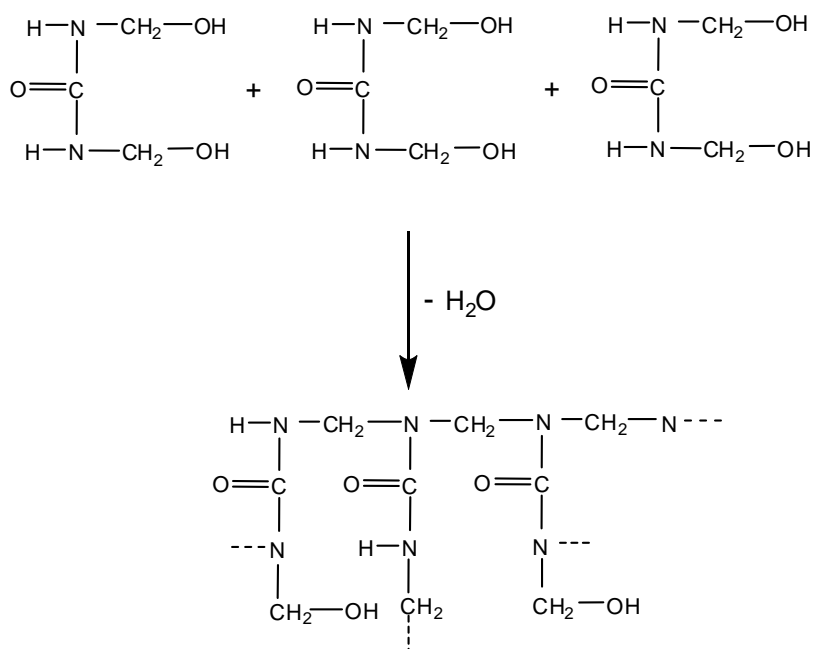
VI.3. AMINOPLASTOS

La denominación de aminoplastos o amino-resinas se asigna a aquellos polímeros de estructura entrecruzada derivados de la reacción de una *amina* y un aldehído (principalmente *formaldehído*).

Con la aparición de las amino-resinas incoloras y resistentes al calor se abrieron nuevos campos para la industria de los plásticos. Químicamente, las resinas de *urea/tiourea formaldehído* y las de *melamina-formaldehído* presentan propiedades y sistemas de producción muy parecidos. El proceso de polimerización de ambas es semejante (BILLMEYER, 1978: 475-476) y comprende las etapas que se describen a continuación. Así, tanto la *melamina* como la *urea* reaccionan con el *formaldehído*, primero por adición para formar compuestos derivados del *metilol* y luego por condensación, siendo sus reacciones muy similares a las producidas en el caso del *fenol-formaldehído*. En el caso de la *urea*, la reacción de formación del derivado del *metilol* (*metilol urea* y *dimetilol-urea*) sería la siguiente:



Los compuestos resultantes intervienen en reacciones de condensación a partir de sus cuatro hidrógenos reactivos, presentes en los grupos *hidroxilo* (-OH) y *amino* (-NH). Las sucesivas reacciones que se producen en esta etapa dan lugar a una estructura entrecruzada:



En cuanto a la formulación de amino resinas de moldeo, la mayoría incluyen la celulosa (pulpa de celulosa). En el caso de las *melaminas*, también se emplean asbesto³⁵, vidrio o sílice y tejido de algodón (BILLMEYER, 1978: 477). El sistema de moldeo más empleado de las resinas de *urea formaldehído* es por compresión, ya que tienen unas propiedades de flujo peores que las *melaminas*. En ambos casos es frecuente el moldeo por inyección.

Presentan una gran facilidad de coloración y gran resistencia a los disolventes y a las grasas por lo que, en la actualidad, se emplean extensamente en la fabricación de recipientes para cosméticos y diversos artículos de cocina. En el caso de las *melaminas*, es destacable su empleo para la fabricación de vajillas irrompibles, en las que la formulación base es la resina con relleno de cargas celulósicas; también es de gran interés su uso en la producción de laminados decorativos, polimerizados por compresión en caliente (BILLMEYER, 1978: 477). Ambas resinas se utilizan para la obtención de adhesivos de madera y mobiliario.

* * * * *

³⁵ Las resinas de *melamina* no requieren de un medio ácido para que se produzca su curado, por lo que puede añadirse en su procesado cargas de asbestos, que resultarían excesivamente alcalinas para ser empleadas en el caso de la *urea-formaldehído*. A este respecto, ver KAUFMAN 1963, p.69.

VI.3.1. UREA Y TIOUREA FORMALDEHÍDO

La búsqueda de un cristal irrompible llevó a los primeros experimentos con las primeras *amino-resinas*, concretamente con las resultantes de la reacción entre la *urea* $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ y la *tiourea* $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]$ con el *formaldehído* (CH_2O). Se intentaba encontrar un material que, a diferencia de las resinas fenólicas, permitiera su moldeo en versiones con mayor variedad de coloración.

Los primeros trabajos que permitieron la obtención de este material se remontan a 1884, año en el que Hoelzer descubre la reacción de condensación entre la *urea* y el *formaldehído*, obteniendo así la *metilen urea*. Sin embargo el verdadero interés por este material no llegará hasta 1918, con los trabajos de Hans John. En la patente presentada en ese año, John describe un material resinoso obtenido a partir de la reacción de la *urea* con formalina³⁶, y sugiere su empleo, en forma de solución viscosa, para impregnación de tejidos y adhesivos (KAUFMAN, 1963: 67).

A mediados de la década de 1920, las compañías *Pollak&Ripper* (Austria) y *Goldschmidt & Neuss* (Alemania) se encontraban ya trabajando en las reacciones del *formaldehído* con *urea* y *tiourea*. Durante los años 1920 a 1924, Fritz Pollak, de la compañía *Pollak&Ripper*, publica una serie de patentes referidas al proceso de condensación.

La primera patente de Pollak referida a este proceso mencionaba algunos estudios anteriores, como los de Thus Goldschmidt, quien descubrió que cuando una disolución de *urea formaldehído* en ácido clorhídrico reaccionaba con un exceso de *formaldehído* en frío, se obtenía un producto insoluble en la mayoría de disolventes³⁷. Pollak detallaba el proceso de obtención de este nuevo plástico en las reivindicaciones de una de sus patentes de este modo (POLLAK, 1923):

“Declaro que mis reivindicaciones son:

1. Un proceso de manufactura de productos de condensación que consiste en la reacción de urea, tiourea o sus derivados con formaldehído en presencia de un

³⁶ Solución acuosa de 37-50% de formaldehído que puede contener un 15% de alcohol metílico. Ver HAWLEY, 1975, p.411.

³⁷ Proceso recogido en la patente alemana 97,164 por Thus Goldschmidt.

agente de condensación que posea propiedades básicas, estando el formaldehído presente en una proporción menor a 3 moléculas de formaldehído por cada molécula de urea, calentando la mezcla hasta que se produzca la formación de un producto inicial de condensación líquido que se gelatiniza con calor y es capaz de transformarse en un producto final duro e insoluble.

2. Un proceso de manufactura de productos de condensación que consiste en la reacción de urea, tiourea o sus derivados con formaldehído en presencia de un agente de condensación que posea propiedades básicas, estando el formaldehído presente en una proporción menor a 3 moléculas de formaldehído por cada molécula de urea, siendo calentado de modo continuo, al que pueden ser añadidos materiales de relleno pulverulentos o fibrosos hasta que se forme un producto final duro e insoluble.

3. El material obtenido por reacción de la urea, tiourea o sus derivados con formaldehído en presencia de un agente de condensación que posea propiedades básicas, estando el formaldehído presente en una proporción menor a 3 moléculas de formaldehído por cada molécula de urea, y el calentamiento de la mezcla hasta que se primero se forme un producto de condensación líquido, que tras la gelatinización se convierte en un cuerpo duro, siendo este producto final una masa completamente transparente caracterizada por presentar un peso específico de 1,3.”

Mediante estos estudios y patentes se consiguieron perfeccionar los procesos para controlar la reacción. Por otro lado, la compañía alemana *Goldschmidt&Neuss* trabajaba sobre el mismo material, centrando sus esfuerzos en la posibilidad de producir una formulación a base de *urea formaldehído* que permitiera su moldeo en caliente. En 1926 la compañía *Total Broadhurst Lee Co. Ltd* enfocó también sus investigaciones en el empleo de estas resinas, esta vez para impregnar fibras celulósicas y obtener así tejidos con tratamiento antiarrugas.

A principios de la década de 1930 la empresa alemana *I.G. Farben*³⁸ desarrolló una resina de *urea formaldehído* en disolución para su empleo como adhesivo, que se comercializó con el nombre de *Kaurit*. Este tipo de adhesivo fue muy empleado durante la II Guerra Mundial con fines militares. Así, por ejemplo, se especifican sus necesidades de suministro a las Fuerzas Armadas alemanas “*en cantidades de 500 toneladas al mes*”³⁹. Este tipo de adhesivos también fue fabricado por De Bruyne con la denominación de *Aerolite*.

En Gran Bretaña, Charles Rossiter químico jefe de la compañía *British Cyanides*⁴⁰ introducía un polvo de moldeo de *urea-tiourea formaldehído*, con una gran ventaja respecto de las resinas de *fenol-formaldehído*, ya que admitían coloraciones blancas o muy claras. Esta compañía británica exhibe las primeras muestras del moldeo en la Exposición de Wembley en el año 1925; se trataba de unos discos moldeados con polvo de pizarra, tiza, serrín y otras cargas. Estas muestras presentaban el logotipo de la compañía *British Cyanides*, un escarabajo (en inglés, “beetle”), por lo que el polvo de moldeo pasaría a conocerse, inicialmente, con la denominación comercial de *Beetle* y más tarde (a finales de la década de 1920) como *Beatl*⁴¹. Este material se componía de una mezcla equimolecular de *urea* y *tiourea* que reaccionaba con el *formaldehído*. El jarabe así obtenido se empleaba para impregnar serrín o pulpa de celulosa y, una vez seco, se molía para dar como resultado final el mencionado polvo de moldeo (KAUFMAN, 1963: 68). El avance comercial más destacado llegará en las navidades de

³⁸ *IG Farben* es el nombre por el que se conoce a *Interessen-Gemeinschaft Farbenindustrie AG*, un conglomerado de compañías alemanas creado en 1925 en las que se aglutinaban empresas como *Basf*, *AGFA* o *Bayer*. La historia de esta empresa está profundamente ligada a los intereses nazis durante la II Guerra Mundial, ya que fueron responsables, por ejemplo, de la producción en exclusiva del *Zyklon-B*, gas empleado en las cámaras de gas de los campos de exterminio. A este respecto, ver BORKIN, 1978.

³⁹ Tomado de la carta remitida por el Dr. Michel con fecha 13 de Febrero de 1942 a la atención del Ministro Muller (Mº de Economía del Reich, Dpto. de Química), recogida en UNITED STATES GOVERNMENT PRINTING OFFICE, 1956, pp. 145-147.

⁴⁰ Esta compañía transformará su nombre años más tarde, pasando a denominarse *British Industrial Plastics Ltd*.

⁴¹ Este nombre comercial (de la casa *American Cyanamid*) procede de los vocablos ingleses “*beat all*”. Estos plásticos presentaban en su composición resinas de *urea-tiourea formaldehído* con cargas de celulosa, según KAUFMAN, 1963, p. 69. Con los años el término *Beetle* terminó siendo sustituido por *Beatl*, ya que no resultaba muy comercial la asociación del escarabajo a su uso en vajillas (NEWPORT, 1976, p.4). Además de ser usado para el moldeo de vajillas, se empleó en tratamientos de tejidos y en la fabricación de lacas y adhesivos. Los plásticos de *tiourea formaldehído* también se han comercializado como *Bandalasta* (*Brookes&Adams*), *Plaskon*, *Duroware*, *Hemocoware* y *Uralite*.

1926, cuando los famosos grandes almacenes Harrods exhiben por primera vez las vajillas moldeadas en este material por las empresas *Brookes & Adams*, *Thomas de la Rue* y *Streetly Manufacturing*. Este evento organizado en colaboración por *British Cyanides*.



FIG. VI.10. MARCA DE UNA PIEZA FABRICADA EN BANDALASTA-WARE, C. 1926, POR LA COMPAÑÍA INGLESA BROOKES&ADAMS. CORTESÍA SCIENCE MUSEUM, LONDRES.

En Alemania, fue la compañía *Dynamit Nobel AG* la que consiguió las correspondientes licencias y comenzó en 1931 la producción del *Pollopas*⁴², una resina líquida concebida en principio para la fabricación del ansiado “cristal orgánico”. La gran cantidad de materiales basados en las resinas de *urea* y *tiourea formaldehído* que aparecieron en la época provocó que en 1933 las principales firmas que fabricaban estos materiales acordaran un “intercambio” de derechos de patentes para así evitar un exceso de litigios y, asimismo, potenciar el desarrollo de este tipo de plásticos⁴³.

En una de las primeras descripciones realizadas en la literatura norteamericana sobre el material comercializado como *Beetle*, se destacaba que carecía en su formulación de derivados procedentes del alquitrán de hulla, además, se describía su apariencia incolora cuando se encontraba en estado puro, su color estable, su carencia de inflamabilidad y su capacidad para soportar agua en ebullición y seguidamente

⁴² Otras denominaciones comerciales del polvo de moldeo de urea/tiourea formaldehído son *Resopal* (en forma de láminas producidas en Alemania por la *Römler Company*) o *Cibanoid* (en Suiza, de la casa *Ciba*).

⁴³ A este respecto ver ‘Urea Formaldehyde’ en <http://www.plastiquarian.com/uf.htm> [último acceso 11 de Febrero de 2010]

introducirse en agua muy fría sin que se agrietara ni rompiera, lo que le convertía en una material perfecto para fabricar asas, platos u otro tipo de piezas de vajillas (MEIKLE, 1997: 77).

La forma más refinada de este polímero de moldeo se comercializó bajo el nombre de *Bandalasta* (Fig. VI.10). Las piezas fabricadas bajo esta marca comercial generalmente presentaban unas paredes muy finas y una apariencia traslúcida, lo que resaltaba sus calidades en coloraciones cremas y rosas, azules pálidos o verdes (Fig. VI.11).



FIG. VI.11. FRUTERO FABRICADO EN BANDALASTA. GRAN BRETAÑA, 1927.
CORTESÍA DE MUSEO DELLA PLÁSTICA SANDRETTO.

Como ya se ha mencionado, a diferencia de los materiales de *fenol-formaldehído*, los productos elaborados con resinas de *urea formaldehído* no sólo se limitaban a colores oscuros sino que estaban disponibles en gran variedad de colores, incluso los más pálidos. Como en el caso del *fenol-formaldehído*, los polvos de moldeo de *urea formaldehído* contienen cargas, casi siempre basadas en fibras celulósicas del papel, algodón o madera. También podía emplearse el polímero para impregnar madera, papel o tejidos.

Bajo la acción del calor y la presión se producen diversas reacciones que lo transforman en un material resistente a la humedad y el calor. Como se ha explicado anteriormente, la estructura molecular del producto final es una red tridimensional similar a la de los polímeros de *fenol-formaldehído* o *melamina-formaldehído*.

Las resinas de *urea-formaldehído*⁴⁴ presentaban la ventaja (sobre las de *fenol-formaldehído*) de ser inodoras y estables a la luz; podían ser fácilmente pigmentadas y, como ya se ha mencionado, presentaban la posibilidad de incorporar cargas, lo que permitía conseguir una amplia variedad de colores. Sin embargo, su coste de producción resultaba superior al del *fenol-formaldehído*, por lo que su uso se reservó para la fabricación de piezas en las que el color resultaba importante. Destacó especialmente su utilización en la imitación de objetos de mármol y alabastro, objetos en la actualidad muy codiciados por los coleccionistas de plásticos antiguos (Fig. VI.12).



FIG. VI.12. DIVERSOS OBJETOS FABRICADOS EN RESINAS DE UREA FORMALDEHÍDO, 1930-1960.
CORTESÍA SCIENCE MUSEUM, LONDRES.

Sus primeras aplicaciones tuvieron por finalidad la obtención de objetos de uso doméstico, tales como las tazas comercializadas por Kurz-Kasch con el nombre de *Beetle Duroware*. También la *Northern Industrial Chemical Company* de Boston comendó a fabricar interruptores de electricidad y pantallas de lámpara (MEIKLE, 1997: 77). Asimismo en 1933 la compañía *American Cyanamid* animaba a diferentes empresas cosméticas a emplear el *Beetle* para fabricar recipientes cosméticos. De este modo, un envase para crema fabricado en *Beetle* (en vez de cristal) se convertía en una

⁴⁴ Señalar que las resinas de *urea-formaldehído* son menos estables al agua y al calor que sus predecesoras, la resina de *fenol-formaldehído*. A este respecto ver SEYMOUR; CARRAHER, 1995, p. 272.

alternativa más económica que ofrecía “*un nuevo aspecto con colores alegres que atraerán al comprador*”⁴⁵.

Como ya se verá más adelante, la principal limitación en el uso de este tipo de resinas residía en que presentaban escasa resistencia térmica y a la humedad, por lo que la mayoría de objetos de “pic-nic” fabricados durante los años 30 muestran en la actualidad grave decoloración debido a su empleo como recipientes de líquidos calientes. Este problema se verá en gran manera solventado con la llegada de las resinas de *melamina-formaldehído*.

En la actualidad, los polímeros de condensación de *urea formaldehído* se emplean disueltos en agua para la formulación de adhesivos y recubrimientos, o bien, mezclados con fibras de madera, pigmentos u otras sustancias, en forma de polvo de moldeo. Se emplean todavía en el moldeo de artículos muy diversos tales como botones u vajillas, carcasas de aparatos eléctricos, fabricación de adhesivos o lacas y tratamientos de textiles⁴⁶.

* * * * *

⁴⁵ Anuncio publicitario de la compañía *Synthetic Plastics* publicado en la revista *Plastic Products*, Mayo 1933, vol. 9, p. 266.

⁴⁶ A este respecto, ver *urea-formaldehyde resin* en *Encyclopædia Britannica*, <http://www.britannica.com/eb/article-9074457> [último acceso 10 de Febrero de 2010].

V.3.2. MELAMINA FORMALDEHÍDO

Ya en la década de 1930 se desarrollan un nuevo tipo de resinas termoestables: son las resinas de *melamina-formaldehído*, obtenidas por reacción de la *melamina*, trómero de la *cianamida*⁴⁷ con el *formaldehído* (CH₂O). Sin embargo hay que mencionar que estas nuevas resinas se basaron en los avances iniciados casi cien años antes.; a lo que hay que añadir ciertos descubrimientos anteriores, entre los que destacan los efectuados por el químico alemán Justus von Liebig (1803-1873), que aísla la *melamina* en 1834 (KAUFMAN, 1963: 69). Ya en el año 1935 se solicitará⁴⁸ por parte de la compañía alemana *Gesellschaft für Chemische Industrie* una patente relativa al proceso de obtención de la *2,4,6-triamino-1,3,5-triazina* o resina *melamina* (CHEMISCHE INDUSTRIE, 1940) .

En 1935, Arthur Carpmael solicitaba en nombre de la compañía *I.G. Farben* una patente que recogía la formulación de las primeras resinas de *melamina-formaldehído*. Esta patente, concedida un año más tarde, se refería a su empleo como tratamiento antiarrugas para textiles (CARPMAEL, 1936). A diferencia del caso de las resinas de *urea formaldehído*, se contaba con una ventaja fundamental: el proceso no requería la presencia de catalizadores ácidos, por lo que podía preservarse la resistencia original de las fibras textiles. Como ejemplo se su obtención se mencionaba:

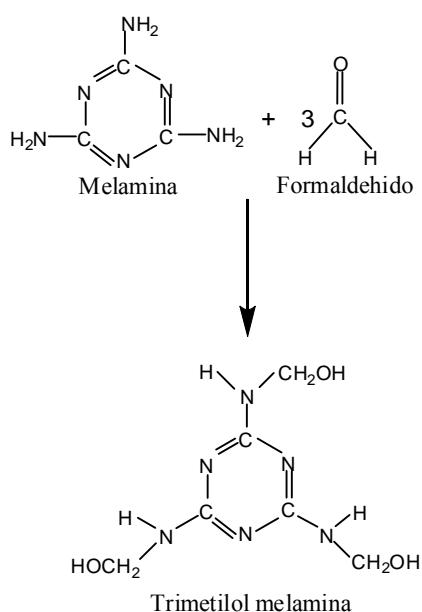
“[...] 20 partes de melamina son disueltas en agua caliente y se añaden 60 partes de formaldehído al 40%.”

El producto resultante servía para impregnar el tejido, que se centrifugaba, secaba a temperatura moderada y luego se calentaba duran 40 minutos a una temperatura de 145-150°C. Así se obtenía un tejido *“de buena resistencia contra las arrugas y con un tacto muy suave”*(CARPMAEL, 1936).

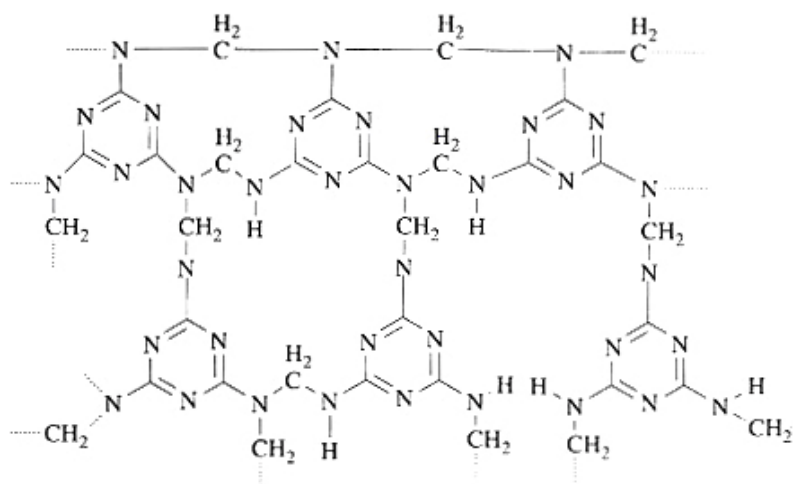
⁴⁷ La *melamina*, también designada como *cianurtriamida* o *2,4,6-triaminosimtriazina*, es un trómero cíclico de la *cianamida*. Se presenta como cristales blancos y es ligeramente soluble en agua, glicol, glicerol y piridina. Se emplea para la fabricación de resinas de moldeo o para el curtido de pieles. Ver HAWLEY, 1975, p.546.

⁴⁸ Esta patente se concedió cinco años más tarde, con fecha 21 de Marzo de 1940.

El proceso de obtención de las resinas de *melamina-formaldehído* es análogo al descrito para las resinas de *urea-formaldehído*. Es decir primero se obtiene un derivado de *metilol*, mediante una reacción de adición entre la *melamina* y el *formaldehído*.



El producto resultante tiene seis hidrógenos reactivos, tres corresponden a los grupos amino (HN-) y los otros tres a los grupos hidroxilo (-OH); a partir de estos hidrógenos se producirá la reacción de entrecruzamiento (PRIMO YÚFERA, 1996: 627). Por esta razón su grado de entrecruzamiento es superior al de las resinas de *urea-formaldehído*. Como se verá más adelante, esta característica repercute en sus propiedades.



En términos generales, el desarrollo de estas resinas se produjo durante las décadas de 1930 y 1940, principalmente por parte de grandes compañías como American Cyanamid, Ciba y Henkel. Aunque, como ya se ha mencionado, las primeras aplicaciones fueron para la impregnación de textiles y como adhesivo, su verdadero desarrollo comercial se debe a su empleo en la elaboración de un polvo de moldeo que contenía fibras celulósicas, pigmentos y cargas diversas, tales como el serrín o cargas de origen mineral. Este tipo de resina producida a escala industrial desde finales de los años 30, tuvo usos similares a los de su predecesora de *urea-formaldehído* (vajillas⁴⁹, láminas decorativas, marmorizados) y pronto demostró ser más resistente frente al agua y al calor⁵⁰.

Debido a su mayor grado de entrecruzamiento, las resinas de *melamina* son más resistentes a la acción del agua y el calor que las resinas de *urea*. Las resinas de *melamina* no curadas, de bajo peso molecular, son jarabes solubles en agua, mientras que las de peso molecular más alto son menos solubles o insolubles y se presentan en forma de polvo fácilmente dispersables en agua (HAWLEY, 1975: 546).

Además de la mencionada estabilidad térmica, también son muy estables frente a la degradación lumínica y son altamente resistentes frente a la abrasión, la acción de disolventes y el fuego. Estas propiedades propiciaron su uso en Estados Unidos durante los años posteriores a la II Guerra Mundial, con una gran demanda para su empleo en el ámbito doméstico. Uno de los nombres comerciales más ampliamente utilizados para designar este material de moldeo fue *Melmac*, producido por TexasWare (Fig. VI.13).



FIG. VI.13. CUENCO DE MF IMITANDO ACABADOS DE PIEDRA FABRICADO POR *TEXASWARE*.

⁴⁹ Después de la II Guerra Mundial causaban verdadero furor comercial las vajillas esterilizables fabricadas con resina de *melamina-formaldehído*.

⁵⁰ Las resinas de *melamina-formaldehído* presentan una mayor resistencia al calor y dureza superficial que las de *urea-formaldehído*. Ver SMITH, p.378.

De entre esos usos, el más destacado fue la fabricación de laminados decorativos, comercializados con el nombre de *Formica®*. Estos productos eran altamente resistentes a la suciedad y a los agentes de limpieza.

Formica® (marca registrada de la compañía *Formica Corporation*) fue el nombre que se empleó para designar materiales con laminados decorativos formulados inicialmente con resinas fenólicas y, posteriormente, con *melamina*. Este material fue inventado en 1912 por Daniel J O'Connor (empleado de *Westinghouse Electric and Manufacturing Company*); su solicitud de patente fue presentada en 1913 y concedida cinco años después. Esta primera patente se refería a la obtención de laminados a partir resina fenólica y en ella su autor indica (O'CONOR, 1918):

“Mi invento consiste en un proceso de manufactura de un material aislante que posea las necesarias características de aislamiento⁵¹.

Para llevar a cabo el proceso, puede emplearse cualquier lámina como el papel, la muselina u otro tejido, así como cualquier material fibroso o poroso. Si se emplea una lámina, papel kraft o el papel recubierto de mica, del grosor necesario, primero se recubre por un lado con un adhesivo líquido aislante como la bakelita, que consiste en un producto de condensación del fenol y el formaldehído.

El proceso de recubrimiento se desarrolla haciendo pasar el papel entre dos rodillos; estos rodillos se encuentran bañados por el material líquido que está contenido en un tanque. El grosor del recubrimiento retenido por el papel se regula variando la distancia entre ambos rodillos y alterando la viscosidad del líquido. El papel posteriormente se seca haciéndolo pasar por una serie de rodillos en un horno de vapor.”

La estrecha colaboración entre el autor de la patente, O'Connor, y Herbert A. Faber (jefe de ventas del área de materiales de aislamiento también de la empresa *Westinghouse*) dio como resultado que ambos iniciaran una nueva trayectoria profesional, abandonando la empresa y fundando la compañía *Formica Corporation* el 2 de Mayo de 1913.

⁵¹ En dicha patente, O'Connor se refiere a que las cualidades necesarias en el caso de productos de aislamiento consisten en una baja absorción de humedad atmosférica, adecuada resistencia térmica y química y la necesidad de que sea un material robusto.

Originalmente, este nuevo material se fabricó con el fin de sustituir a la mica⁵² para su empleo como aislante. El laminado *Formica* y el *Formica ColorCore* estaban fabricados con papel kraft impregnado con *resinas fenólicas* y *melamina* y endurecido por la acción de temperaturas elevadas. Estas láminas eran rígidas y de un grosor uniforme. El fabricante recomendaba su adhesión a tableros de fibras mediante el empleo del adhesivo de la misma marca.

Del mismo modo que ocurrió con otros plásticos que le precedieron, el gran despegue comercial de esta resina se produce a causa de las necesidades de la industria bélica. Así la *Formica Corporation* comienza a tener balances económicos positivos gracias a los encargos del Ministerio de Defensa estadounidense en 1917. Los principales usos para los que se destinó fue el aislamiento de elementos de radio en navíos y para la fabricación de poleas de aeronaves. Así, las ventas ascendieron de 75.000 dólares americanos en 1917 a una cantidad de 145.000 durante el siguiente año⁵³.

Otros interesantes usos de esta resina fueron la fabricación de vajillas de cocina (Fig. VI.14) (uno de los materiales más conocidos fue el denominado *Melaware*), como adhesivo, para la formulación de pinturas, sustratos de refuerzo para cristal o moldeo para usos eléctricos (enchufes, carcasas, etc.)



FIG. VI.14. VAJILLA FABRICADA EN MELWARE EN LA DÉCADA DE 1940.

⁵² Del inglés '*for mica*', nombre del material con el que fue bautizado por Faber.

⁵³ A este respecto, ver '*The history of Formica Corporation*' disponible en http://www.formica.com/publish/site/na/us/en/index/content/about_formica/history/history.1.html [último acceso 7 de Marzo de 2008].

Actualmente se sigue empleando como resina de moldeo, si bien su uso fundamental continúa siendo la impregnación de papel para laminados plásticos. El polímero por sí mismo presenta un aspecto traslúcido, pero la adición de cargas (normalmente celulosa) le confiere una gran estabilidad, dureza y mayor facilidad de coloración. En cuanto a los métodos de procesado, hay que señalar que se puede emplear el moldeo por inyección y por compresión (Fig. VI.15) este último proporciona un material con mejores propiedades, empleando el polímero de partida en forma de polvo (LEFTERI, 2001: 66).



FIG. VI.15. CENICERO DISEÑADO POR ANNA CASTELLI FERRIERI EN 1979 PARA LA FIRMA KARTELL, FABRICADO EN MELAMINA FORMALDEHÍDO.

* * * * *

VI.4. POLI(METIL METACRILATO)

Como se detallará a continuación, la aparición del *poli(metil metacrilato)* (PMMA)⁵⁴, es uno de los sucesos más complejos de la historia de los plásticos modernos, dada la gran cantidad de personajes y compañías que intervendrán en la síntesis y desarrollo industrial de este polímero.

La historia del PMMA comienza ya a mediados del siglo XIX con trabajos relacionados con la obtención del *ácido acrílico* (*ácido 2-propenóico*) y su correspondiente polímero, así como del *ácido metacrílico* (*ácido 2-metil-2-propenóico*). El *ácido acrílico* se sintetizó por primera vez en 1843 gracias a Ferdinand Redtenbacher, y se obtuvo por la acción oxidativa del aire sobre la *acroleína*, si bien los mayores avances en la obtención de este ácido serán los realizados W. Caspary y B. Tollens, ya en el año 1873 (CASPARY; TOLLENS, 1874: 135-140). Siete años después, en 1880, el químico suizo Georg W.A. Kahlbaum obtiene un *poli(metil acrilato)* transparente. Por otro lado, los químicos alemanes Fitig y Paul observaron por primera vez que el *ácido metacrílico* podía polimerizar, pero el resultado era una masa turbia no transparente⁵⁵.

Pero sin duda uno de los personajes más relevantes ligados a la historia del PMMA fue Otto Rohm, quien se doctoró con una tesis sobre los productos de la polimerización del *ácido acrílico* en 1901. Tras abandonar temporalmente el estudio del mismo, sus investigaciones se centrarán en el desarrollo de productos químicos para el curtido de pieles (MEIKLE, 1997: 85). Seis años más tarde y con su amigo Otto Haas, funda la sociedad *Röhm y Haas* en Esslingen, Alemania (PETIT ET AL., 1999: 60). Esta

⁵⁴ La IUPAC recomienda utilizar la nomenclatura *poli[1-(metoxicarbonil)-1-metileteno]*, aunque esta denominación no está extendida.

⁵⁵ Otros importantes trabajos sobre este *ácido metacrílico* fueron los realizados por E. Frankland y B. F. Duppa, quienes obtuvieron el mismo en forma de éster etílico haciendo reaccionar el *pentacloruro fosforoso* con *éster oxiisobutírico*. No obstante, hay que señalar que dicho ácido se obtiene más fácilmente haciendo hervir los ácidos *citra* o *meso brompirotartáricos* con álcalis. Cristaliza en forma de prismas, los cuales son solubles en agua, siendo su punto de fusión de 16°C y de ebullición 160 °C.

compañía será transferida a Darmstadt⁵⁶ manteniendo dos filiales (una en Filadelfia, dirigida por Otto Haas, y otra en Lion), hasta que en 1917 la filial de Filadelfia se convertirá en una empresa autónoma, la Compañía *Röhm&Hass*. Buscando la expansión del negocio, Röhm retoma la investigación sobre los polímeros acrílicos durante los años 20, simultáneamente a los trabajos que sobre el mismo tema estaban realizando la firma británica *ICI (Imperial Chemical Industries)* y la compañía *Du Pont*.

El desarrollo del *Plexiglás*⁵⁷, una de las primeras y más extendidas formulaciones comerciales empleadas para el PMMA, surgió de forma accidental, al igual que ocurrió en el caso de otros plásticos semi-sintéticos. Tuvo lugar en 1928 y fue una consecuencia de los trabajos emprendidos por Röhm y su socio Walter Bauer para desarrollar una lámina de *poli(metil acrilato)* para la obtención de cristales de seguridad. Esta lámina se comercializó como *Plexigum* en 1931, sin embargo, no pudo soportar la competencia del *poli(vinil butiral)*, introducido en 1936. Ya antes, Bauer y Röhm comenzaron a investigar las posibilidades de otro polímero acrílico, el *poli(metil metacrilato)*. Con el fin de mejorar su aplicación, que normalmente consistía en disponer una fina lámina del material ya polimerizado entre dos cristales, se probó la aplicación del monómero mediante colada entre ambas superficies. El resultado fue la obtención de una lámina muy dura y transparente, que podía separarse perfectamente de los cristales.

Aunque *Du Pont*⁵⁸ e *ICI* firmaron un acuerdo con Röhm&Haas para dividirse los mercados internacionales e intercambiar información y patentes, la realidad fue que la investigación se llevó a cabo de manera independiente durante los primeros años de la década de 1930. Finalmente, en el año 1936, las tres compañías llegan a

⁵⁶ Ya en el año 1915 esta compañía obtendrá la patente de fabricación de un ester poliacrílico como aglutinante pictórico.

⁵⁷ Se emplea en este contexto el término castellanizado Plexiglás, en referencia al término anglosajón *Plexiglass*, ya que está reconocido por la Real Academia de la Lengua Española, quien lo define como “Resina sintética que tiene el aspecto del vidrio”.

⁵⁸ El PMMA comercializado por la firma Du Pont fue conocido como *Lucite*®, si bien esta denominación se aplicó también a polímeros derivados de otros ésteres, tales como el éster etílico del ácido metacrílico o el éster butílico del mismo ácido. En la actualidad, la denominación *Lucite*® se emplea para designar las planchas de PMMA transparente, mientras que se designa como *Elvacite*® a resinas en gránulos y disoluciones.

acuerdos cruzados para evitar la multitud de litigios legales que podrían derivarse de la introducción comercial de los diversos polímeros acrílicos obtenidos.

Concretamente, el nacimiento del *Perspex* (otra de las denominaciones comerciales del PMMA) se debió a la confluencia de dos líneas de investigación independientes mantenidas por la firma *ICI* y promovidas por Rowland Hill y Jhon Crawford. El primero, vinculado a los laboratorios de la *British Dyestuffs Corporation*⁵⁹ en Blackley (situados cerca de Manchester) se encontraba investigando sobre nuevos polímeros, incluyendo entre ellos el *poli(metil 2-metil propinoato)*, conocido generalmente como PMMA⁶⁰. En la patente solicitada en 1931 se presentaba no sólo el polímero y sus posibles usos como material termoplástico, sino también el modo de preparación del monómero. La patente destacaba:

“resulta sorprendente que el polímero de metil metacrilato difiera tan radicalmente en cuanto a sus propiedades físicas respecto de otros polímeros químicamente similares”.

Esta apreciación se mencionaba en referencia a otros polímeros acrílicos, los cuales resultaban ser mucho más blandos. En la siguiente figura (Fig. VI.16) se muestran las estructuras de los monómeros acrilato de metilo y metacrilato de metilo y las unidades estructurales que corresponden a sus respectivos polímeros: *poli(acrilato de metilo)* y *poli(metacrilato de metilo)*. La existencia de un radical *metilo* ($-\text{CH}_3$) en el carbono α del *poli(metacrilato de metilo)* es responsable de las importantes diferencias existentes entre ambos polímeros (especialmente sus propiedades mecánicas).

⁵⁹ La fusión de British Dyestuffs Corporation, Nobel Industries, United Alkali Company Ltd y Mond and Co, Ltd dio lugar al nacimiento de la compañía Imperial Chemical Industries (ICI) en 1926.

⁶⁰ Las investigaciones llevadas a cabo por Rowland Hill llevaron a la preparación de un material que sorprendentemente mostraba una gran dureza y un punto de reblandecimiento muy elevado. A este respecto, ver ACRES, 1994, p. 8.

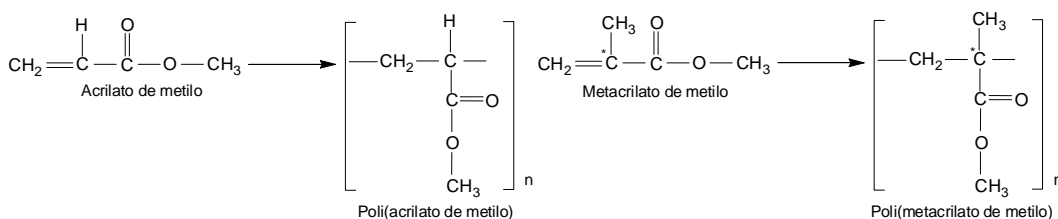


FIG. VI.16. FORMACIÓN DEL *POLI(ACRILATO DE METILO)* Y *POLI(METACTRILATO DE METILO)*. SE SEÑALA CON UN ASTERISCO EL C α DEL METACRILATO DE METILO Y DE SU CORRESPONDIENTE POLÍMERO.

Por otro lado, y simultáneamente, el Dr. John Crawford de los laboratorios del grupo de explosivos de *ICI* en Stevenston (Escocia) se encontraba investigando sobre la aplicación de diferentes resinas y polímeros como lámina intermedia para la fabricación de cristales de seguridad⁶¹. Los derivados celulósicos utilizados en esta aplicación presentaban la desventaja de que amarilleaban bajo la acción de la luz del sol, mientras que el *poli(metil 2-metilpropionato)* no sufría este cambio. Ante estas evidencias, Crawford, al igual que Hill comenzó a ser consciente de la inusual combinación de propiedades físicas y ópticas que presentaba este nuevo material.

Sin embargo, ambos investigadores pronto se dieron cuenta de que, si bien en la patente de Hill se especificaba el modo de preparación del monómero (*metil2-metilpropionato*), el sistema descrito no permitía su obtención en grandes cantidades a un precio razonable. Por tanto, antes de desarrollar el proceso para la producción del polímero a gran escala, resultaba necesario mejorar el método de preparación del monómero de partida. En este sentido, la gran contribución de Crawford fue el descubrimiento del proceso de obtención del *metil2-metilpropionato* a partir de materiales accesibles y económicos, tales como la *propanona*, *ácido cianhídrico*, *metanol* y *ácido sulfúrico*. Este proceso, conocido como proceso Stevenston⁶², continúa empleándose en la actualidad, con ligeras modificaciones

La obtención de la primera lámina *poli(metil2-metilpropionato)* en el año 1933 se consiguió calentando y polimerizando parcialmente el monómero hasta constituir un jarabe viscoso. Este jarabe se vertía entre dos láminas de cristal separadas por los

⁶¹ En 1931, los cristales de seguridad consistían en dos láminas de cristal con una capa intermedia de nitrato de celulosa (*Tripex*) o acetato de celulosa (*Safetex*). A este respecto, ver ACRES, 1994, p.8.

⁶² En 1932 mediante este proceso era posible obtener partidas de material de unos 45 kg de peso.

bordes por medio de una junta de compresión y, de esta manera, se mantenía en un horno a unos 40°C hasta completar la polimerización. Finalizado el proceso se extraía y, una vez frío, se separaba la lámina de polímero.

La junta empleada debía ser de compresión para permitir la contracción en volumen, consecuencia del aumento de densidad, fenómeno que se producía cuando polimerizaba el monómero. Esta reacción de polimerización era exotérmica, lo que provocaba un aumento de la temperatura, por lo que ésta debía ser controlada durante la polimerización. Un aumento excesivo de la temperatura, podía provocar la evaporación de fracciones del monómero y la generación de grandes burbujas, que quedaban atrapadas en el interior del material endurecido. Finalmente, en Noviembre del año 1934 la compañía *ICI (Fertilizer and Synthetic Products) Ltd.* de Millbank (Londres) registraba la marca *Perspex*⁶³ como “una resina sintética comercializada en láminas, rollos y bloques y en piezas con formas determinadas”. Al mismo tiempo se registraba la marca *Diakon* como polvo de moldeo acrílico.

La producción comercial del *Perspex* por parte de *ICI* se inicia en 1936 y un año más tarde ya se estaba produciendo a gran escala en la planta de Billingham, a razón de unas 50 toneladas por año. Es durante estos años, cuando la compañía *ICI* comienza a ser consciente de la importancia que podían llegar a tener los plásticos en sí mismos⁶⁴ y no como parte integrante en la fabricación de otro tipo de materiales (ACRES, 1994/5).

Con la época de rearme surgida a finales de 1930, el *Perspex* se convirtió en uno de los materiales con mayor importancia estratégica, incorporándose varias nuevas plantas para su fabricación. En 1940 se instala una en una antigua fábrica de algodón situada en Darwen, y en 1942 otra en Rawenstall; esta última dedicada a la fabricación de *Perspex* transparente para la RAF (*Royal Air Force*). Así, en el periodo de entreguerras, las ventas del *Perspex* alcanzaron unos niveles de 5000 toneladas anuales. Durante estos años la producción se destinó casi exclusivamente a la fabricación de cristal de seguridad destinado a la construcción de aeronaves (ACRES, 1994: 9).

⁶³ La designación *Perspex* parece derivar de un término latino que significa “ver a través”.

⁶⁴ El descubrimiento accidental del *polietileno* en 1933 por parte de la *Alkali Division* de *ICI* todavía resultó de escaso interés; pero ya en Marzo de 1938 se establece el Grupo de Plásticos, promocionando el *Perspex* como el material estratégico de la compañía.

Ya en 1944 comenzó la producción, en la planta de Darwen, de laminados corrugados para la elaboración de cubiertas transparentes, cuya demanda era enorme dados los daños producidos por el lanzamiento de bombas sobre edificios y plantas agrícolas e industriales (ACRES, 1994: 9).

También el PMMA comercializado por Röhm&Haas, tanto en Europa como en EEUU bajo el nombre de *Plexiglas*, adquirió una importancia esencial en el ámbito de la industria aeronáutica militar, debido a su transparencia, bajo peso, a lo que hay que añadir su capacidad para ser moldeado con calor y su resistencia al impacto; estas características lo convirtieron en el sustituto más adecuado del cristal, antes presente en claraboyas, torretas de vigilancia o parabrisas. Uno de los comerciales más relevantes de la firma, Donald S. Frederick, fue consciente, desde el principio, de las importantes aplicaciones que este material tendría en la industria⁶⁵, por lo que ya en Septiembre de 1936 inició una campaña de ventas por la costa oeste estadounidense, en la que demostraba la superioridad del PMMA respecto del celuloide, el acetato de celulosa y el cristal. Un año más tarde, se promulgaba un decreto de los cuerpos de la Armada aérea según el cual el PMMA se convertía en el único plástico en plancha aprobado para su uso en aviones militares.

Otro de las aplicaciones de este nuevo material era la fabricación de adhesivos. En la patente británica solicitada por la firma Röhm&Haas⁶⁶ se detallaba su proceso de fabricación mediante la polimerización del ácido acrílico o sus derivados (ROHM&HAAS, 1930), o una mezcla de ambos. Este proceso era iniciado por la acción del oxígeno, sólo o mezclado con otros gases, o una sustancia que contuviera oxígeno, tales como peróxidos orgánicos. En la patente se menciona asimismo que podían aplicarse tratamientos de calor y presión o una combinación de ambos, así como añadir otras sustancias tales como disolventes orgánicos (*acetona, cloruro de metileno, tricloroetileno, acetato de amilo o de etilo*) y, en general, compuestos hidrocarbonados

A partir de lo recogido en los párrafos anteriores se constata que la aparición comercial del PMMA en 1936 fue consecuencia, finalmente, de la convergencia de las

⁶⁵ En 1937 Frederick consigue facturar 135.000 dólares con las ventas de Plexiglas, al año siguiente, las ventas ascienden a 432.000 dólares, de las que el 90% estaban destinados a la aviación. Ver MEIKLE, 1997, p. 88.

⁶⁶ Esta patente se corresponde con otras solicitadas en diversos países. Así, con el mismo solicitante, encontramos la patente US 2,073,619 (concedida con fecha 16 de Marzo de 1937), la patente FR 663,711 (24 de Agosto de 1929), la patente BE 355,273 y la patente NL26310C.

investigaciones llevadas a cabo de modo independiente por las compañías *Röhm&Haas*, *ICI* y *Du Pont*, con tal motivo, estas compañías deciden tomar una serie de acuerdos cruzados para impedir una situación de constante enfrentamiento legal. La firma alemana *Röhm&Haas* negocia con *ICI* sus licencias, de igual modo que la firma americana lo hace con *Du Pont*. Así, y tal y como se ha detallado, a finales de ese mismo año, *Röhm&Haas* anunciaba su nuevo material, el *Plexiglás*, *ICI* producía en Gran Bretaña el *Perspex* y *Du Pont* comenzaba a promocionar el *Pontalite* como “un plástico nuevo, transparente como el agua, duro como el cristal, flexible y no quebradizo” (MEIKLE, 1997: 86-87).

Como ya se ha mencionado con el caso específico del *Plexiglas*, la principal cualidad del PMMA consistía en su empleo como sustituto del cristal. Sin embargo, este uso no fue masivo hasta la llegada de la II Guerra Mundial, la cual provoca la necesidad de encontrar algún material termoplástico manufacturado en planchas que pudieran tomar formas aerodinámicas para fabricar, por ejemplo, cubiertas de carlingas (Fig. VI.17) (MEIKLE, 1997: 85). Necesariamente, el material empleado debía ser resistente, ligero y ópticamente perfecto, propiedades todas ellas, que cumplía el PMMA.



FIG. VI.17. CARLINGA DE AEROPLANO, UNA DE LAS PRIMERAS APLICACIONES DEL PMMA. AEROPLANO EMPLEADO POR LA RAF EN LA II GUERRA MUNDIAL.

Si bien en la industria aeronáutica, el empleo del PMMA muy pronto resultó de gran interés, no ocurrió lo mismo en el caso de la industria automovilística. La primera vez que se emplea el PMMA es en el llamado *Soya Bean Car* creado por Henry

Ford. No obstante, su peor comportamiento frente al rayado con respecto al material empleado tradicionalmente, el vidrio, hizo que su uso no se generalizara. Por esta razón, el PMMA se ha reservado para aquellos usos en los que es necesario obtener una lámina con unas formas algo más complejas (por ejemplo, caravanas y otros vehículos especiales, y faros de automóvil) (MAXWELL, 1994/5: 13-18).

Uno de los primeros fabricantes que fueron conscientes de las posibilidades de este nuevo material en el ámbito del diseño industrial fue el estadounidense Dave Swedlow. Mediante la aplicación de calor, este nuevo plástico se torsionaba y doblaba, proporcionando objetos curvados y de formas variadas. De este modo Swedlow comenzó a manufacturar cuencos, ceniceros, pies de lámpara, candelabros, etc. (Fig. VI.18). Así, diversos objetos de PMMA diseñados por Swedlow aparecían en un anuncio de la publicación *New Yorker* como *“la más fantástica, fabulosa materia desde el celofán”*, y se describía que asemejaba a *“límpidas columnas de agua [...] ligero como el vidrio soplado, robusto como la madera”*.⁶⁷



FIG. VI.18. OBJETOS DECORATIVOS
TRANSPARENTES FABRICADOS CON
PMMA, c. 1940.

Otra de las aplicaciones más interesantes del PMMA es el diseño de bisutería. Las primeras muestras de esta aplicación corresponden a la década de los años 40 y se

⁶⁷ Anuncio de W.&J Sloane aparecido en *The New Yorker*, (1938-41) tomado de MEIKLE, 1997, p. 332.

realizaron siguiendo un sistema similar al empleado en la fabricación de piezas de resina fenólica transparentes. Este método consistía en el tallado del reverso de la pieza, tal y como aparece en algunas ilustraciones de esa época (KELLEY; SCHIFFER, 1987). Los broches de PMMA se podían realizar en una gama de colores y diseños ilimitada, así como con distintos motivos, siendo los más habituales las flores, los cisnes y las embarcaciones de diferentes formas (BENNET, 1995). El Victoria and Albert Museum tiene en su colección algunos objetos realizados con este material (Fig. VI.19).



FIG. VI.19. BOLSO FABRICADO EN PERSPEX
MOLDEADO Y TALLADO, C. 1950.
CORTESÍA DE VICTORIA AND ALBERT
MUSEUM, LONDRES.

Curiosamente, algunas de las primeras piezas de joyería se deben a la destreza de algunos pilotos británicos de la RAF (*Royal Air Force*), quienes comenzaron a tallar en su tiempo libre fragmentos inservibles de PMMA de los aviones. Los diferentes grosores de la pieza final dependían del lugar de dónde su hubiera extraído el plástico. Así, por ejemplo, las más gruesas correspondían al material de los parabrisas, mientras que las más finas correspondían a las torretas de disparo (BENNET, 1995). Otras de las piezas históricamente más relevantes fueron las realizadas por prisioneros alemanes o italianos durante los años de su reclusión.

Actualmente, se encuentra disponible en composiciones para su procesado por moldeo, extrusión, jarabes y tubos, barras y láminas coladas (BILLMEYER, 1978: 414). Sus excelentes propiedades ópticas lo convierten en un material muy adecuado para la

fabricación elementos publicitarios y de exposición⁶⁸. En realidad, se puede manufacturar en cualquier tipo de forma que pueda adquirir con el moldeo. También se puede pigmentar o teñir, lo que lo hace adecuado para fabricar stands decorativos, señales luminosas, carcasas de aparatos, etc. (ROFF Y SCOTT, 1971:87).

* * * * *

⁶⁸ Comercialmente, el PMMA ha ido perdiendo la gran importancia que tuvo en origen. Por ejemplo, a mediados de los años 60 la producción de este material sobrepasaba en un 40% el nivel de ventas del *poli(estireno)*, mientras que en 1980 el nivel había caído hasta un 12%.

VI.5. POLI(VINIL CLORURO)

Los antecedentes de la historia del *poli(cloruro de vinilo)* (PVC) tienen su origen en la síntesis del *cloruro de vinilo*, monómero del que procede. Concretamente, en el año 1839 el químico francés Henry Victor Regnault logra sintetizar cloruro de vinilo por tratamiento de *dicloroetano* con una solución alcohólica de *hidróxido de potasio*. Accidentalmente, Regnault también observó que por exposición directa a la luz del día, el cloruro de vinilo (líquido) se transformaba en un polvo blanquecino. Sin embargo, no advirtió la importancia de esta observación, ni comprendió que la sustancia formada era un polímero (Fig. VI.19)

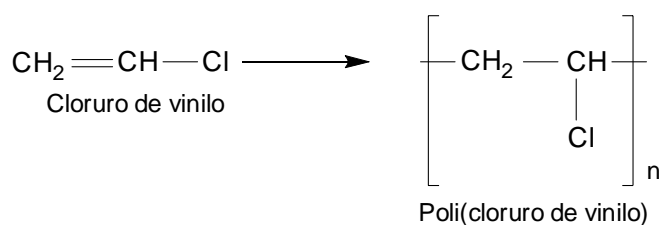


FIG. VI.19. CLORURO DE VINILO Y UNIDAD ESTRUCTURAL DEL POLICLORURO DE VINILO

La primera preparación intencionada del poli(cloruro de vinilo) se debe a Eugen Baumann, que en 1872 (TESTER, 1973) logra polimerizar varios *haluros de vinilo* en la forma de producto plástico. Asimismo, también observa que es un polímero estable a temperaturas inferiores a 130° C, pero que a temperaturas superiores se descompone, generando un gas ácido.

Otro de los personajes implicados en esta historia fue Ivan Ostrominlensky (empleado de Naugatuck Chemical División de U.S. Rubber), que en 1912 estableció las condiciones para la polimerización del *cloruro de vinilo*, obteniendo diversas patentes alemanas y británicas, y desarrolló técnicas convenientes a escala de laboratorio. Una de sus primeras patentes fue solicitada en ese mismo año, si bien no se concedió hasta seis años después⁶⁹ (OSTROMISLENSKY, 1918). En ella mencionaba:

“El cloruro de vinilo y del bromuro de vinilo polimerizados son idénticos en todas sus propiedades al cloruro o bromuro del caucho butadieno [...] Su

⁶⁹ Ver patente británica BP 6,299, concedida el 10 de Abril de 1918.

polimerización tiene lugar bajo la acción de la luz. La velocidad del proceso se incrementa de manera perceptible por la acción de los rayos ultravioleta, cuando se logra eliminar el aire. [...] La polimerización puede producirse en disolución, por ejemplo de bromobenceno, benceno, tolueno, xileno o bisulfuro de carbono.”

Finalmente, en las reivindicaciones recogía el objeto final del hecho patentado:

“1. El proceso de manufactura de una goma o sustancia gomosa, caracterizada por la polimerización de productos del cloruro de vinilo o bromuro de vinilo o sus homólogos metilados o productos de polimerización de mezclas de dichas sustancias, por exposición a la acción de metales, agua, potasio alcohólico o acuoso o aminas aromáticas, o simplemente sometidos a altas temperaturas en solución.

2. El proceso de formación de gomas o sustancias gomosas a partir del bromuro de vinilo o cloruro de vinilo polimerizado o sus homólogos metilados tal y como se ha descrito.”

Es también en este momento cuando Fritz Klatte⁷⁰ desarrolla los procesos industriales que aún se emplean en la actualidad para la producción de policloruro de vinilo a través de la reacción en estado gaseoso, del *cloruro de hidrógeno* y del *acetileno* en presencia de catalizadores.

Pero el verdadero interés comercial de este polímero tiene su origen en los trabajos de Waldo Semon, (de la compañía B.F. Goodrich), quien logra desarrollar un método para plastificar el PVC mediante su mezcla con diversos aditivos. En 1920, tres compañías, las estadounidenses Carbide and Carbon Chemical Corporation, DuPont y la alemana IG Farbenindustrie (actualmente BASF) presentan, de modo independiente, diferentes patentes referidas a los copolímeros *cloruro de vinilo-acetato de vinilo*, y no al homopolímero. En aquella época tan sólo era posible procesar el homopolímero en estado fundido y a temperaturas en las que se producían importantes reacciones de descomposición, mientras que los copolímeros podían ser procesados a temperaturas más bajas. Por otra parte, si no estaba plastificado, presentaba un punto de reblandecimiento en torno a los 160°C, temperatura próxima a la de su descomposición (180°C).

⁷⁰ En algunas fuentes, se menciona a Fritz Klatte como el descubridor del PVC, si bien esto no es estrictamente correcto. Sí que lo fue, sin embargo, del *poli (vinil acetato)*, siendo el solicitante de la patente alemana GP 281,687 (del año 1912) referida a su preparación a partir del gas acetileno.

Finalmente, el primer plástico moldeable de PVC lo desarrolló Waldo Semon para Goodrich; se denominó *Koroseal*⁷¹, y se comercializó en 1931⁷² (Fig. VI.20). Inicialmente se empleó para el sellado de juntas, pero a finales de la década de 1930 se convirtió en un material de consumo para la fabricación de cortinas de ducha, impermeables⁷³, correas de reloj, así como para el recubrimiento del cable de General Electric, conocido como *Flamenol* (MEIKLE, 1995: 83).



FIG. VI.20. ANUNCIO DEL KOROSEAL, COMERCIALIZADO POR B.F. GOODRICH.

El aumento de la producción del PVC estará muy ligado al desarrollo de uno de sus sistemas de procesado: el moldeo por extrusión. En Gran Bretaña esta tecnología de moldeo será implantada por Julius Veit, quien en 1936 traslada desde Alemania dos máquinas para realizar este tipo de moldeo. Posteriormente fundará la compañía Duratube and Wire Ltd., llevando a cabo multitud de procesos de extrusión del PVC; uno de ellos permitió la sustitución de los aislamientos utilizadas en los Jeeps, siendo éste el primero uso del cable de PVC en Gran Bretaña (MAXWELL, 1994/5).

⁷¹ Otras nomenclaturas comerciales más recientes para el PVC son *Geon* [B.F. Goodrich], *Tygon*, *Vinagel*, *Elaston*, *Trovidur*, *Bexan* [BX Plastics]; *Bristrand* [Polymers Inc.]; *Pe-Ce-U* [Farbenfabriken Bayer A.G.], *Tricovil* o *Kubo*.

⁷² Algunas fuentes recogen que el PVC fue producido a escala comercial en EEUU ya a finales de la década de 1920. Ver CLAYTON, 1991-2, pp. 10-12.

⁷³ Tras la segunda guerra mundial, el PVC proveniente del excedente de cable para usos militares se empleó fundamentalmente para la fabricación de impermeables.

Como ya se ha mencionado, debido a los trabajos de Semon se consigue la plastificación del homopolímero de PVC mediante la adición de plastificantes, tales como el *dibutil ftalato* y otros ésteres⁷⁴, lo que proporcionaba un material con comportamiento plástico a temperaturas ambientales. Es también en este momento cuando se descubre que los jabones metálicos mejoran su estabilidad frente al calor (TITOW, 1984).

Alrededor de 1935, se inicia la comercialización del *poli(vinil cloruro) plastificado* (PVCp) desarrollado como material en película. Debido a la escasez de caucho durante la Segunda Guerra Mundial, provocada por la invasión japonesa, en 1941, de Malasia⁷⁵, el PVC se convirtió en su sustituto para el recubrimiento de cables. Este tipo de cables, empleados en la industria aeronáutica, fueron producidos por ICI en torno a 1941 (MAXWELL, 1994/5: 13-18).

Ya durante los años 40 Gran Bretaña y EEUU mostraron gran interés comercial por el *PVC plastificado*, mientras que Alemania se centraba también en el PVC sin plastificar. Este último es un material rígido que sólo adquirió importancia industrial en la década de 1960, cuando comenzó a utilizarse en la fabricación de las tuberías de agua corriente, lo que constituía una importante alternativa frente a las tuberías de cobre, que presentaban el inconveniente de su deterioro por fenómenos de corrosión.

El amplio uso del *PVC plastificado* se debe a su versatilidad ya que es posible obtener una gran variedad de compuestos con diferentes propiedades, según la naturaleza y proporción de los diferentes aditivos. Esta gran variedad queda patente en la Tabla VI.176, en la que se muestran los aditivos del PVC plastificado⁷⁷:

⁷⁴ El producto más ampliamente utilizado en la actualidad como plastificante del PVC a escala mundial es el *di(2-etilhexil) ftalato*; su amplio uso se debe a su alta compatibilidad con el polímero (TITOW 1984). Habitualmente es nombrado como DEHP en la literatura científica, en correspondencia con el término anglosajón *di (2-ethylhexyl)phthalate*. Antiguamente este compuesto también se ha conocido como *ftalato de dioctilo* (DOP).

⁷⁵ Este país asiático era el mayor productor mundial de caucho natural.

⁷⁶ Esta tabla se basa en la publicada por Shashoua y ha sido completada con datos relativos a otros aditivos no mencionados por ésta. Ver SHASHOUA, 2002, p. 12.

⁷⁷ Señalar que según la norma ISO 2898/1-1980(E) se definen los “compuestos plastificados de cloruro de vinilo” como: *compuestos basados en homopolímeros de cloruro de vinilo o copolímeros con al menos 50% de cloruro de vinilo o poli(vinil cloruro) clorado o mezclas de éstos con otros, siendo el ingrediente principal de éstos el cloruro de vinilo. Estos compuestos contienen plastificantes y pueden presentar también en su composición aditivos tales como cargas, colorantes y pequeñas cantidades de otros ingredientes como lubricantes y estabilizantes.*

TABLA VI.1. PRINCIPALES ADITIVOS DEL PVC PLASTIFICADO

PLASTIFICANTES ⁷⁸	Monoésteres del ácido ftálico Diésteres del ácido ftálico Aceites epoxidicos Ésteres del ácido fosfórico Poliésteres
ESTABILIZANTES	Mercáptidos de estaño Sales de Bario-Cadmio de ácidos grasos Sales de Plomo Alquil bencenos Aceite de soja epoxidado
LUBRICANTES	Estearato de Calcio Estearato de Plomo normal y dibásico
MODIFICADORES DE IMPACTO	ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) EVA (copolímero de etilen-vinil-acetato)
COADYUDANTES DEL PROCESADO	Acrilatos ABS
CARGAS	Carbonato de Calcio Carbonato de Magnesio Sulfato de Bario
OTROS: agentes antiestáticos, espumantes, retardadores de la llama, antifúngicos, perfumes...	

Esta gran variedad de aditivos, presente en ocasiones en una proporción del 70-80% de polímero de PVC plastificado, determinarán las propiedades finales del mismo y también, como se verá más adelante, su comportamiento y degradación.

Pero sin duda, una de las aplicaciones más importantes del PVC ha sido la fabricación de discos LP (*long play*). Como ya se ha visto en el capítulo precedente, hasta el desarrollo del PVC plastificado, el material de moldeo por excelencia para la fabricación de los discos era la pasta de *shellac*. Sin embargo, en 1946 RCA Victor⁷⁹

⁷⁸ Los plastificantes incorporados a los polímeros normalmente son disolventes poco volátiles, con parámetros de solubilidad similares a los del polímero. Las principales funciones de la adición del plastificante al PVC son dos: facilitar el procesamiento del polímero, mediante la reducción de la viscosidad y temperatura de fusión, y modificar las propiedades físicas y mecánicas del producto final.

⁷⁹ Durante los años 1948 a 1950, se intensificó la batalla comercial entre dos empresas relacionadas con las grabaciones en vinilo: RCA Victor y Columbia Records. Esta etapa, conocida como la “Guerra de las Velocidades” (referidas a los Rpm) provocó el desconcierto de los consumidores, quienes no sabían que formato prevalecería finalmente.

comercializa en EEUU la primera grabación en *vinylite* y finalmente en 1949 se fabrican en Gran Bretaña los primeros LPs de vinilo⁸⁰, que salen a la venta el 1 de Junio de 1950 (MITCHELL, 1993: 14). El *vinylite*, material fruto de las investigaciones de la compañía Union Carbide, estaba constituido por un copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo en proporción 88:12. Este copolímero tenía unas propiedades inmejorables para la fabricación de discos LP, y aún hoy se sigue empleando.

Además de los componentes poliméricos (que constituyen un 97% del total), la formulación de los materiales de moldeo vinílicos empleados en los discos incluye algunos aditivos. Entre ellos están el negro carbón, estabilizantes térmicos y pequeñas cantidades de lubricantes.

En esta época, el moldeo de los discos LP de vinilo se realizaba de la siguiente manera: en primer lugar, se mezclaban los componentes, y la mezcla se introducía en una cámara térmica de vapor y, finalmente, se obtenía una lámina por presión entre rodillos. Cuando aún estaba caliente, se cortaban las circunferencias de los discos y se dejaban enfriar. Estos discos podían ser almacenados, y en el momento indicado se volvían a ablandar con una mesa caliente de vapor y al mismo tiempo se presionaban con la prensa, dejando impresos los surcos de la grabación (MITCHELL, 1993: 16).

El PVC es, por tanto, durante estas décadas uno de los materiales más empleados y con más posibilidades. Sin embargo, en 1970 se produjeron dos acontecimientos de gran trascendencia para la historia de este polímero. Por un lado, la crisis del petróleo⁸¹ de los años 1973 -74 provocó una falta de materiales de partida y combustible, produciendo un incremento significativo en los precios. Por otra parte, el descubrimiento de que el monómero de cloruro de vinilo era un agente carcinógeno⁸² también supuso importantes cambios en las prácticas de fabricación. Aún así, la actual

⁸⁰ Hay que señalar que ya en Junio de 1933 una publicación norteamericana se refería al empleo de resinas vinílicas para la fabricación de discos de gramófono. A este respecto, ver MITCHELL, 1993, p. 15.

⁸¹ La crisis del petróleo de 1973 comenzó a partir del 17 de octubre de 1973, a raíz de la decisión de la *Organización de los Países Exportadores de Petróleo Árabes* (OAPEC), anunciando que no exportarían más petróleo a los países que habían apoyado a Israel durante la guerra del Yom Kippur, que enfrentaba a Israel con Siria y Egipto. Esta medida incluía a EEUU y a sus aliados de Europa Occidental. A este respecto, ver BLINDER, 1979.

⁸² Ver documento CAS# H75-01-4, Julio de 2006, de la ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), en el que se detallan los efectos adversos provocados por su exposición.

producción mundial es superior a 20 millones de toneladas/año, en comparación con las 3 millones de toneladas producidas en 1965. Actualmente se emplea en la fabricación de material de construcción (por ejemplo, en conducciones, tuberías o cubiertas), piezas de aparatos, juguetes, etc.

Como se ha visto en el Capítulo 1, este material plástico también ha sido utilizado en la ejecución de diversas obras artísticas del siglo XX, que ya forman parte de las colecciones de muchos de los Museos de Arte Contemporáneo. Ejemplo de ello son las esculturas hinchables de Franco Mazzuchelli o algunas de las obras más emblemáticas de Alberto Burri. Otras piezas de PVC de gran relevancia son piezas de diseño industrial en las que se han empleado tanto PVC rígido (por ej. la estantería *Bookworm* diseñada por Ron Arad para *Kartell*) (Fig. VI.21) como PVC plastificado, como es el caso de las estructuras hinchables fabricadas por la firma británica *Inflate*.

FIG. VI.21. LIBRERÍA BOOKWORM
DISEÑADA POR RON ARAD PARA
LA FIRMA KARTELL EN PVC
RÍGIDO



Asimismo, otros objetos coleccionables de PVCp muy populares en las últimas décadas son las muñecas (por ejemplo muñecas *Barbie*) cuyo coleccionismo no se limita al ámbito privado, sino que ya han empezado a formar parte de los fondos de museos etnográficos.

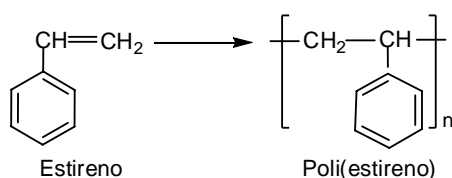
Actualmente, los incrementos anuales en la producción del PVC oscilan entre un 2 y un 10%, convirtiendo, por tanto, al PVC en uno de los plásticos sintéticos más

importantes. Entre las denominaciones comerciales de los polímeros actuales de PVC encontramos el *Solvíc* [Solvay Chemical], *Evípol* [EVC], *Norvinyl* [Hydro Polymers] y *Lacovyl* [Elf Atochem] (LEFTERI, 2001: 18-9).

* * * * *

VI.6. POLIESTIRENO

Este polímero, que completa la lista de plásticos sintéticos de moldeo más relevantes desarrollados antes del fin de la II Guerra Mundial, surge como un producto de la industria emergente del petróleo y el gas natural. Se obtiene a partir del *estireno* (*vinilbenceno*), compuesto formado a partir del *etileno* y el *benceno*.⁸³ El calentamiento del monómero bajo presión provoca la formación del *poliestireno*, un material duro y quebradizo.



Al igual que en el caso de otros polímeros, su historia se inicia de forma accidental. Fue protagonizada por E. Simon, boticario berlinés que en 1839 observa que el líquido transparente de *estireno*, destilado a partir del *estoraque*⁸⁴, es capaz de formar una masa sólida a la que llamó *óxido de estireno*, al suponer que era un derivado de la oxidación de éste. A lo largo de las siguientes décadas otros científicos constataron este mismo comportamiento del *estireno*, pero sin saber con exactitud el tipo de sustancia formada en el proceso. Sin embargo no fue hasta el final de la década de 1920 cuando gracias a los trabajos de Herman F. Mark (empleado de IG Farben) y a los del ya mencionado Ivan Ostromislensky⁸⁵ (empleado de Naugatuck Chemical División de U.S. Rubber) se consigue polimerizar el poliestireno de forma controlada a partir del estireno (MEIKLE, 1995: 89).

⁸³ Esta reacción tiene lugar en dos fases. En la primera es una reacción de adición en la que se forma *etilbenceno* y en la segunda tiene lugar un proceso de deshidrogenación del *etil benceno* por el que se obtiene el *vinilbenceno*, vulgarmente conocido como *estireno*. También se puede obtener como producto secundario de la fabricación de óxido de propileno deshidratando el *1-feniletanol* que se forma en ella. Ver PRIMO YÚFERA, 1996, p.178.

⁸⁴ El estoraque es un “Bálsamo derivado de la corteza de *Liquidambar orientalis*, usado en medicina y microscopía, ingrediente del bálsamo de fraile”. Ver CHAMBERS, 1979: 659.

⁸⁵ Como ya se ha mencionado en el apartado anterior, además de estos trabajos sobre la polimerización del *poliestireno*, Ivan Ostromislensky participó también en el desarrollo del PVC.

En 1928, se concedía ya una de las primeras patentes estadounidense referida a la formulación del *poliestireno*: ésta fue solicitada por Ivan Ostromislensky para Naugatuck Chemical Company bajo el título “*Polymerized Styrol and its Homologues and Process for the Polymerization of Styrol and its Homologues*”. En dicha patente, solicitada el 12 de Julio de 1924⁸⁶, se presentaban las siguientes reivindicaciones:

1. *[Reivindico] El proceso de formación de alfa meta estiroles que consiste en el calentamiento de los estiroles de aproximadamente un 92% o más a unas temperaturas comprendidas entre 140°C y 175°C durante 2 o 3 horas, manteniendo las relaciones de tiempo y temperatura de acuerdo con la curva definida aproximadamente por tiempo frente a valores de temperaturas 20 horas- 140°C, 18 horas- 155°C, 16 horas- 165°C, 10 horas- 175°C, 5 horas- 175°C.*
2. *El proceso de obtención del alfa meta estírol libre de burbujas, lo que comprende la polimerización de la masa de estírol en la que la dimensión vertical no sea mayor en 6,5 veces con respecto a su dimensión transversal.*
3. *El proceso de obtención del alfa meta estírol libre de burbujas, lo que comprende la colocación de una cantidad de estírol, de una pureza aproximada de un 92% o superior, en un recipiente sellado sustentado en vertical y manteniendo el material en un baño de aire caliente a unos 140°C durante 20 horas.*
4. *Los nuevos compuestos de alfa meta estiroles, materiales que son duros y permanentemente transparentes [...] estando sustancialmente libres de estiroles sin polimerizar.*
5. *En el proceso de producción del polímero de meta estírol transparente, el paso de eliminar fisuras y tensiones en la masa polimerizada del mencionado meta estírol mediante el calentamiento de la masa a unos 100 C durante un periodo aproximado entre 3 y 24 horas.”*

⁸⁶ Ver OSTROMISLENSKY, I. *Polymerized Styrol and its Homologues and Process for the Polymerization of Styrol and its Homologues*. Patente US 1,638,402. 4 de Septiembre de 1928

El primer *poliestireno* comercial fue fabricado en 1929 por la empresa alemana I.G. Farben para su empleo en composiciones poliméricas de *butadieno-estireno*. Presentaba unas interesantes propiedades que permitían compararlo con otros plásticos: así, era transparente como el PMMA y podía ser moldeado por inyección como el *acetato de celulosa*. Pero además, se caracterizaba por presentar una excelente fidelidad de moldeo, lo que facilitaba la reproducción de detalles muy finos.

Años más tarde, en 1933, se comercializará en EEUU bajo la denominación de *Victron* (*poliestireno* fabricado por Naugatuck) si bien no tendrá éxito comercial por dos razones fundamentales; la primera de ellas, su alto precio (el coste era de 1,50 dólares por libra). La segunda razón era la imposibilidad de su obtención en versión completamente transparente o de colores muy vivos, ya que el polímero presentaba en su formulación muchas impurezas. Finalmente, el problema se solventó en gran medida gracias a los trabajos de la compañía Dow Chemical, que introduce el *Styron* en 1937 a un coste considerablemente menor: 65 centavos la libra.

Actualmente, su empleo se ha intensificado con su comercialización en forma de espumas, que tienen múltiples aplicaciones derivadas de su carácter aislante frente a las vibraciones y condiciones ambientales (contrucción y materiales de embalaje). Algunas de las versiones del *poliestireno* se comercializan en la actualidad como *Styrofoam*⁸⁷ [Dow Chemical], *Luran*; *Lustrex*, *Fome-Cor*®, *Algil* [Polymers, Inc.], *Permene* [Modglin Co.], *Shalon* [Polymers, Inc.], *Polyfil* [Mack Molding] y *Durastran*. Otra de las variedades actuales es el denominado *poliestireno de alto impacto* (también llamado HIPS en referencia a la nomenclatura anglosajona *High Impact Polystyrene*) material duro y rígido, con una gran resistencia al impacto y apariencia traslúcida (LEFTERI, 2001: 16-47). Esta variedad se comercializa actualmente bajo las denominaciones de *BP Polystyrene* [BP Chemicals], *Lacquerene* [Atochem], *Polystyrol* [BASF] y *Styron* [Dow]. Otro de sus usos es en la fabricación de materiales compuestos laminados, tal es el caso de la variedad de cartón pluma con núcleo de *poliestireno* espumado.

Por último, hay que destacar que el *poliestireno* es un polímero duro, con buena estabilidad dimensional y resistencia al impacto. En la actualidad se utiliza

⁸⁷ El *Styrofoam*® es una de las espumas de poliestireno más empleadas en la actualidad, dado su carácter de excelente aislante acústico y térmico. Fue desarrollado en la década de 1940 y algunas de sus formulaciones pueden contener hasta un 10% de *polietileno* y/o *polipropileno*.

copolimerizado con otros polímeros de mayor flexibilidad (por ejemplo copolimerizado con ABS⁸⁸). Se emplea básicamente en fabricación de juguetes, contenedores, mobiliario y productos aislantes.

* * * * *

⁸⁸ Copolímero de *Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno*.

CAPÍTULO VII

LA CONSERVACIÓN DE LOS MATERIALES PLÁSTICOS
DE MOLDEO

CAPÍTULO VII. LA CONSERVACIÓN DE LOS MATERIALES PLÁSTICOS DE MOLDEO

VII.1. INTRODUCCIÓN

A pesar de la creencia generalizada de que los plásticos son materiales prácticamente inalterables, se puede afirmar que éstos se ven afectados por la mayoría de mecanismos (por ejemplo, reacciones de oxidación, entrecruzamiento o hidrólisis) que provocan el deterioro de otros materiales tradicionales de naturaleza orgánica. Sin embargo, a éstos tipos de degradación¹ se les unen otros, originados por la composición específica de este tipo de sustancias, ya que estos se formulan con aditivos tales como plastificantes, estabilizantes y retardantes (GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA; SAN ANDRÉS, 2006) y cargas, tal y como se ha estudiado en los Capítulos IV a VI

La migración de sustancias plastificantes es un deterioro grave y característico de los materiales plásticos semi-sintéticos y sintéticos (BLANK, 1990). Este proceso se suele producir desde el interior de la pieza y en él los productos afloran al exterior mediante difusión, de manera que uno de sus principales problemas es que puede no evidenciarse hasta que afecta a la totalidad del objeto². Una vez que estas sustancias se han depositado en superficie, pueden producirse dos efectos que, en ocasiones, son complementarios: por un lado, la cristalización y formación de depósitos sólidos en superficie y, por otro, la aparición de adhesividad residual. Este tipo de deterioro afecta a plásticos con alto grado de plastificación como el *nitrato de celulosa*, el *acetato de celulosa* y el *PVC* plastificado.

Otro de los factores determinantes en el deterioro de algunos tipos de plástico es la presencia de catalizadores, tales como elementos metálicos que presente la pieza (por ejemplo, tornillos, mangos metálicos, grapas, bisagras) o impurezas que puedan haber quedado atrapadas en el polímero durante el proceso de moldeo. Un ejemplo

¹ En este contexto, se emplea el término "degradación" para designar un conjunto de procesos que modifican negativamente las propiedades iniciales del polímero. Sin embargo, esta pérdida de propiedades puede también estar prevista y ser aplicada con un objetivo determinado: este es el caso de las actuales investigaciones sobre lo que se podría llamar "polímeros con fecha de caducidad", muy útiles por ejemplo en aplicaciones agrícolas.

² Como se verá a continuación, para evitar este problema resulta recomendable desmontar aquellos objetos constituidos por varias piezas, de manera que el deterioro sea más fácil de detectar con una simple inspección rutinaria.

evidente de este tipo de deterioro es el que se ha producido sobre las muñecas Barbie de los años 50 y 60, fabricadas en *PVC*, que presentaban pendientes metálicos. Como se verá en este capítulo la mayoría de estas muñecas han sufrido el denominado '*green ear disease*', un deterioro que se traduce en la aparición de superficies verdes provocadas por la corrosión de los elementos metálicos y el desarrollo de CuCl_2 . En el caso del *nitrato de celulosa*, la migración del *alcanfor* ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) añadido al polímero como plastificante también puede verse favorecida por presencia de elementos metálicos.

Como se verá a lo largo de este capítulo, en condiciones de humedad relativa elevada, algunos de los polímeros emiten en su degradación vapores orgánicos de diversa naturaleza, dependiendo del material de partida. Entre los ejemplos de este fenómeno encontramos el *caucho vulcanizado*, que libera *sulfuro de hidrógeno* que se oxida generando *ácido sulfúrico* en presencia de humedad, o el *nitrato de celulosa*, que genera *óxidos nitrosos* que pueden transformarse en *ácido nítrico* también en condiciones de elevada humedad. Otros ejemplos de vapores orgánicos son el *ácido acético* liberado por el *acetato de celulosa* y el *cloruro de hidrógeno* liberado por el *PVC*. Este tipo de deterioro resulta muy peligroso para los materiales adyacentes, especialmente en condiciones de almacenaje durante periodos prolongados. Como se verá a continuación, para contrarrestar la acidez generada se ha recomendado el empleo de sustancias adsorbentes como las *zeolitas* o el carbon activado, cuya eficacia ha sido demostrada en diversos plásticos.

Las fisuras y deformaciones, otro de los deterioros característicos en la degradación de los plásticos, pueden estar provocadas por tensiones mecánicas aplicadas sobre los objetos en su manipulación o bien por la tensión residual de moldeo generada durante el proceso de manufactura. También pueden ser resultado de la mencionada pérdida de plastificantes en el polímero de partida, como en el caso del *nitrato de celulosa*, el *acetato de celulosa* o el *PVC* plastificado.

También puede producirse un fenómeno de formación de un agrietamiento o craquelado si el material ha sido sometido a una situación de tensión interna provocado por el empleo de adhesivos conocida como ESC (*environmental stress cracking*) que afecta a plásticos como el PMMA o el *poliestireno*. También la absorción de gases puede provocar el agrietamiento de los plásticos, así como las variaciones de la humedad, degradación que sufren de manera característica los plásticos de caseína.

Las piezas de materiales plásticos pueden ver modificadas sus propiedades mecánicas con resultados antagónicos: por un lado, plásticos como las *espumas de poliuretano*³ sufren procesos de escisión en la cadena polimérica inducidos por la radiación UV⁴ y las altas temperaturas. En este caso el resultado es la aparición de descohesiones, llegando incluso a la práctica destrucción del material. Por otro lado, otros plásticos como el *PVC* y el *poliestireno*, sufren un proceso de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, de modo que el resultado final es un aumento de rigidez.

Uno de los deterioros que más afectan al aspecto estético de las piezas plásticas son los cambios en la coloración. La exposición de la mayoría de los plásticos a la radiación UV provoca en ellos un amarilleamiento, si bien en algunos casos, como el del *bois durci*, el *caucho vulcanizado* o las resinas de *fenol-formaldehído* provoca un palidecimiento. También la concentración de vapores ácidos provoca cambios en la coloración; así, la formación de *óxidos nitrosos* (de color marrón) provoca la aparición de una tonalidad parda sobre el *nitrato de celulosa*.

Como se verá a continuación, muchas de estas reacciones de degradación polimérica son *autocatalíticas*, lo que significa que los productos de degradación provocan por sí mismos otras degradaciones. Algunos estabilizantes de polímero funcionan reaccionando con o eliminando estos intermediarios reactivos. Los pigmentos de coloración oscura o cargas pueden limitar el efecto de la luz sobre la superficie del material, siendo el negro carbón especialmente adecuado para actuar como estabilizante frente la oxidación inducida por la luz.

También las condiciones a las que ha sido expuesto el material en el pasado, pueden jugar un papel fundamental en la conservación de los plásticos. Retirar el objeto de las condiciones adversas no frena necesariamente las reacciones de degradación una vez que éstas han comenzado. Se sabe que las condiciones durante las que se lleva a cabo el procesado del polímero afectan a su futura estabilidad, y la degradación puede iniciarse en el mismo momento del calentamiento necesario para procesar o moldear el material. También durante la preparación de algunos polímeros

³ Aunque se mencionan a modo de ejemplo, estos polímeros no son objeto de estudio en esta Tesis.

⁴ Tal y como se verá a continuación, la luz ultravioleta contiene la energía requerida para romper enlaces carbono-carbono o carbono-oxígeno en la cadena polimérica. Los plásticos expuestos a la luz ultravioleta suelen agrietarse o desarrollar pulverulencias.

se emplean sustancias que pueden comprometer su estabilidad; tal es el caso del *nitrato de celulosa* y *acetato de celulosa*, en cuyo procesado en ocasiones se utilizan tratamientos ácidos; cualquier acidez que no quede eliminada completamente por los siguientes procesos afectará necesariamente a su conservación.

A estos factores y mecanismos de degradación, en ocasiones difíciles de controlar, se suman otros que sí pueden ser evitados; tal es el caso de las intervenciones inadecuadas, que en algunos casos pueden provocar también graves daños sobre el objeto. En el caso de los procesos de limpieza, hay que señalar que no sólo pueden alterar la apariencia del objeto, sino que pueden llegar a inducir mayores deterioros (hinchamientos en la pieza, provocando una situación de estrés interno que podría derivar en un agrietamiento). Por ello, deben evitarse inmersiones prolongadas en agua con soluciones detergentes, práctica muy habitual en el ámbito del coleccionismo privado. También el empleo de disolventes puede alterar el lustre de la pieza, ya que éstos pueden arrastrar componentes del polímero y modificar su superficie, de manera que se pierda brillo y la transparencia. Del mismo modo, la utilización de adhesivos puede afectar a conservación del objeto: ya que en su formulación también están presentes disolventes que puedan alterar de la zona de adhesión (BLANK, 1990) y su posible eliminación puede acarrear consecuencias irreversibles sobre la superficie.

A lo largo de este capítulo se detallan los mecanismos de degradación generales que afectan a los materiales plásticos, para posteriormente estudiar de manera más detallada la conservación de aquéllos con mayor presencia en museos y colecciones, determinando sus procesos de degradación y estableciendo algunas medidas necesarias para su almacenaje.

* * * * *

VII.2. LA DEGRADACIÓN DE LOS MATERIALES PLÁSTICOS

VII.2.1. FACTORES INTRÍNSECOS

La degradación de los materiales plásticos presenta una estrecha relación con la naturaleza y las propiedades físico-químicas de los mismos. Entre los factores intrínsecos más relevantes se encuentran el grado de cristalinidad, la temperatura de transición vítrea, el peso molecular o la presencia de determinados grupos funcionales en su estructura.

De este modo, uno de los factores intrínsecos que pueden condicionar la degradación de los materiales poliméricos es su grado de cristalinidad. La mayoría de los polímeros son sólidos amorfos y, como tales, presentan una estructura desordenada en la que las cadenas están dispuestas al azar. En cuanto a la incidencia de los mecanismos de degradación, resulta mucho más fácil que los agentes degradantes actúen sobre materiales amorfos que sobre los de estructura cristalina. Por ejemplo, la difusión de gases atmosféricos resulta sencilla si el material es amorfo; asimismo, también resulta más sencilla la emisión o migración de los productos de degradación generados en una posible degradación.

También el grado de cristalinidad afecta a sus propiedades mecánicas. Un ejemplo muy característico de esta situación lo constituye el *poli(isopreno)*, polímero de origen natural que puede presentar la configuración *cis* (cis-1,4 poliisopreno) o *trans* (trans-1,4 poliisopreno). El caucho natural (configuración *cis*-), es amorfo, fácilmente deformable y elástico, por lo que requiere el proceso de vulcanización para tener una utilidad práctica como material de moldeo. Por el contrario, la *gutapercha* (configuración *trans*-), presenta una buena aproximación entre las cadenas de polímero, lo que da lugar a un material semi-cristalino y rígido, para cuyo uso no es necesario llevar a cabo una vulcanización previa.

Otro factor a considerar es la Temperatura de transición vítrea (T_g), definida ésta como la temperatura a la que el estado físico del material pasa de un comportamiento rígido o vítreo a otro elástico; este parámetro resulta de gran importancia tanto para el procesado como para la conservación del material (HORIE, 1994: 18). A esta temperatura, las macromoléculas reciben exactamente la suficiente energía térmica del entorno para que el movimiento entre las cadenas comience.

Algunos tipos de reacciones de degradación no se pueden alcanzar significativamente por debajo de la T_g , ya que las macromoléculas se encuentran inmovilizadas en su posición.

La T_g de los polímeros viene determinada por la presencia de algunos *factores*:

- a. Presencia de grupos laterales. La presencia de grupos laterales puede hacer aumentar la T_g , si es que se produce una interacción entre las cadenas (incrementan la energía necesaria para que se produzcan las rotaciones de la molécula, por ejemplo en el *polietileno*). En otros casos, por el contrario, impiden la interacción por lo que su presencia disminuye la T_g del polímero (por ejemplo, en el *poliestireno*).
- b. Presencia de *estructuras rígidas* en la cadena del polímero
- c. Entrecruzamiento (*crosslinking*)
- d. Enlaces de puentes de hidrógeno entre las cadenas de polímero
- e. *Masa molecular* relativa; los polímeros con masa molecular elevada presentan menos posibilidad de movimiento que los de baja masa molecular.
- f. Presencia de aditivos (fundamentalmente, plastificantes) y cargas

A continuación se muestran los valores de T_g de algunos polímeros⁵ (Tabla VII.1)

⁵ Para la realización de esta tabla se han tomado los datos de NICHOLSON (1994 p. 55), OLABISI (1997, p. 337), HORIE (1994, p. 185), RIANDE (2000: 123), así como de diferentes MSDS (*Material Safety Data Sheets*, disponibles en <http://www.msds.com/>). Es necesario mencionar que, como ya se ha mencionado, los valores de T_g de las mezclas poliméricas pueden desviarse de manera importante con respecto a los que aparecen en la tabla debido a la presencia de cargas y otros aditivos, tales como plastificantes.

TABLA VII.1. VALORES DE T_g DE ALGUNOS POLÍMEROS:

POLÍMERO	VALOR DE T _g (EN °C)
Goma laca	40
Caucho	-75
Gutapercha	65
Nitrato de celulosa	53
Acetato de celulosa	67-68
PVC	80 ⁶
Poli(metacrilato de metilo)	109
Poliestireno	95 ⁷

El peso molecular del polímero también puede influir en su comportamiento frente a la degradación. Las moléculas de polímero son muy largas y contienen cientos de unidades de repetición, pero el tamaño de cada molécula del polímero no es siempre igual, por lo que existirán algunas variaciones en el tamaño del polímero. Debido a este hecho, habitualmente se habla de *peso molecular medio* del polímero. Esta variación del tamaño hace que los polímeros no presenten una pico de temperatura de fusión, sino que se produzca una escala progresiva (TENNET, 1988).

De este modo, las *poliamidas* y *poliésteres* presentan pesos moleculares en torno a 30.000, mientras que las *poliolefinas* se caracterizan por presentar valores que rondan varios cientos de miles o incluso un millón. La ruptura de enlaces en estas macromoléculas tiene unos efectos mucho más graves sobre su estabilidad y conservación que en el caso de moléculas de pequeño tamaño (WILES, 1993).

También la presencia de determinados grupos funcionales⁸ en la estructura química puede tener importantes consecuencias frente a su conservación. Los polímeros que contienen *éster* y enlaces *amida* pueden ser susceptibles de *hidrólisis*, y aquéllos con sustituyentes OH pueden sufrir *deshidratación* a temperaturas elevadas. Las estructuras que contienen el grupo *carbonilo* (-CO-) son también particularmente importantes como *cromóforos*, zonas reactivas a la acción de la luz.

* * * * *

⁶ Fuerte atracción polar entre moléculas.

⁷ El *poliestireno* presenta un comportamiento rígido provocado por la presencia de grupos laterales tipo *fenilo* en su estructura, que impiden el movimiento de sus cadenas.

⁸ Los grupos funcionales son estructuras químicas específicas a través de las cuales las cadenas de polímero pueden experimentar distintos tipos de reacción.

VII.2.2. PROCESOS DE DEGRADACIÓN

VII.2.2.A. DEGRADACIÓN TÉRMICA

En el contexto de la Conservación, la degradación térmica se puede definir como el proceso mediante el cual la acción de la temperatura provoca una pérdida de propiedades del material, que pueden ser tanto físicas como químicas⁹. Es necesario puntualizar que cualquier polímero es susceptible de sufrir degradación a determinadas temperaturas, si bien los valores a los cuales ésta se produce, varían mucho entre sí¹⁰. La importancia de este tipo de deterioro ha quedado patente en recientes investigaciones presentadas por Michalski (MICHALSKI, 2002), según las cuales un incremento de 5°C podría duplicar el ratio de degradación térmica de los polímeros

El calor puede proporcionar la energía suficiente para romper los enlaces de la cadena principal del polímero, ruptura que se produce principalmente por las irregularidades estructurales presentes en el mismo, por lo que su cantidad y posición relativa determinarán su estabilidad (CRIGHTON, 1992).

La degradación térmica en ausencia de aire, comporta dos tipos de fenómenos: la despolimerización y las reacciones en los grupos laterales (MCNEILL, 1992). En la despolimerización la cadena rompe en moléculas relativamente pequeñas tales como monómeros, dímeros o trímeros, o fragmentos de cadena con estructura similar a la del polímero o copolímero original, pero con una longitud mucho menor de cadena.

La reacción más simple de despolimerización es una homólisis de cadena, seguida por una reacción de despropagación, como en el caso del *poli(metil metacrilato)*. En este polímero, la despropagación se produce rápidamente a lo largo de la cadena, dando lugar a unas 200 unidades de monómero por cada escisión inicial.

Estas reacciones tienen como resultado una considerable pérdida de las propiedades mecánicas del polímero (SHASHOUA, 2008: 168). También el *poliestireno*

⁹ En este contexto, no se hace referencia a la acción de temperaturas extremas que podrían dar lugar a fenómenos de pirólisis, por ser éstas muy excepcionales en el ámbito de colecciones y museos.

¹⁰ Así, el PVC sufre una grave decoloración a un 70°C, mientras que otros polímeros sintéticos como el PTFE (*teflón*) se mantienen inalterable a 500°C.

produce grandes cantidades importantes de monómero por despropagación de los radicales, siguiendo un proceso similar al del PMMA. En este caso, además del monómero, también se producen algunos dímeros y trímeros, así como una cantidad importante de fragmentos de cadena. Otros polímeros sintéticos más recientes, tales como el *polietileno* y *polipropileno* son susceptibles de sufrir también estos procesos.

También la degradación térmica del polímero implica en algunos casos la reacción entre grupos laterales; en realidad, éstas resultan mucho más frecuentes que las anteriores, ya que se pueden producir a temperaturas más bajas (SHASHOUA, 2008: 170). Asimismo, suelen provocar la liberación de pequeños fragmentos de moléculas; en ocasiones, estos productos de degradación no presentan una composición similar a la de las unidades de repetición.

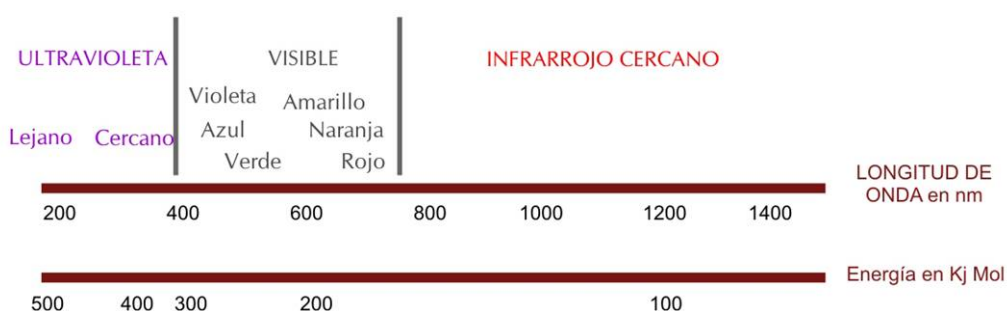
Básicamente, se producen dos tipos de reacción: la escisión de grupos laterales o la formación de estructuras cíclicas entre unidades de repetición adyacentes. En ocasiones, estas reacciones pueden provocar cambios de coloración y generar productos ácidos capaces de catalizar la reacción.

* * * * *

VII.2.2.B. FOTODEGRADACIÓN

La luz, y especialmente la radiación ultravioleta, provoca degradación en todos los plásticos en mayor o menor medida. El componente ultravioleta de la radiación lumínica que llega a la tierra es suficientemente energético para romper enlaces y causar la degradación en muchos polímeros. Además de la luz solar, también resulta dañina la radiación emitida por muchas lámparas fluorescentes. Es responsable de los cambios desencadenados en muchos colorantes e induce al amarilleamiento; este efecto resulta muy común en la fotodegradación y se debe a la formación de estructuras conjugadas, en algunos casos *polienos* y en otros casos dobles enlaces conjugados en estructuras *carbonilo* o *aromáticas*.

El espectro de radiación óptico se extiende desde el ultravioleta lejano pasando por la región del visible hasta el infrarrojo cercano. En términos de longitud de onda de la radiación, el rango va de los 200 nm a los cerca de 1400 nm. La energía E asociada a un fotón de longitud de onda, λ , está relacionada con la constante de Planck, h , y la velocidad de la luz, c , por la ecuación $E=hc/\lambda$, por lo que puede ser calculada una escala de energías correspondiente a dichas longitudes de onda. Tras la conversión a energía por mol de fotones, se obtienen los siguientes valores:



Los enlaces en macromoléculas tienen energías comprendidas entre 300 y 500 kJ por mol. Tal y como se observa en el gráfico, la radiación visible e infrarroja no tiene energía suficiente para romper estos enlaces, pero puede observarse que la luz ultravioleta con longitudes de onda más bajas que unos 400 nm presentan una energía adecuada.

Algunas de las radiaciones del sol son absorbidas en la atmósfera de la tierra. El espectro de UV solar sufre una interrupción en 290 nm (400 kJ por mol). Esto significa que en torno a estos valores no hay suficiente energía para romper los enlaces C-H o C-F, si bien los enlaces C-C, C-O y C-Cl sí que pueden verse afectados.

El virado de color que se produce en un sistema pigmento-polímero por efecto de la luz se debe, además de por la estructura y propiedades fotoquímicas del pigmento y polímeros por separado, de las interacciones que se producen entre ambos elementos. A este hecho se suman otros factores como son las impurezas de fabricación que pueden ser grupos cromóforos, tales como los *hidroperóxidos* y los *grupos carbonilo*. Algunos tipos de pigmentos como los *amarillos y rojos de cadmio*, *azul ultramar* y *dióxido de titanio* parecen acelerar la fotodegradación de los polímeros (ALLEN, 1992).

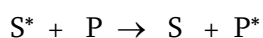
Para que la luz UV cause la fotólisis de un polímero, en primer lugar debe ser absorbida. Esto requiere que haya un grupo cromóforo. Éste puede ser un grupo contenido en la estructura del polímero, de entre los cuales los más importantes ejemplos son las estructuras que contienen un grupo *carbonilo*. Una vía alternativa en la fotodegradación es la absorción de luz por un aditivo transferencia de energía al polímero, con la formación de una molécula de polímero excitada que sufre homólisis. Los radicales así formados pueden sufrir varias reacciones posibles. Los procesos básicos en la fotólisis, excluyendo los efectos del oxígeno, se resumen del siguiente modo:

1. *Absorción de la radiación incidente*: Provocada por el polímero o por un aditivo o impureza. Se obtiene una molécula en estado de excitación:

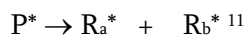
a. Polímero: $P \rightarrow P^*$

b. Aditivo o impureza: $S \rightarrow S^*$

2. *Transferencia de energía*:



3. *Homólisis de la molécula de polímero excitada (escisión de la cadena o grupo radicalico)*:



4. *Reacciones macrorradicálicas (por ejemplo ruptura de cadena, despropagación del monómero o crosslinking)*¹². Estas reacciones en ocasiones conducen al amarilleamiento del material (por formación de estructuras conjugadas: polienos o dobles enlaces conjugados en estructuras carbonilo o aromáticas).

En general, y contando con algunas notables excepciones, en el caso de polímeros de cadena carbonada con estructura de repetición $\sim\text{CH}_2\text{CXY}\sim$, en las que no hay átomos de hidrógeno terciarios, el efecto predominante observado de la fotólisis por luz UV es un descenso de peso molecular debido a la escisión de cadena, mientras que aquéllas con estructuras de repetición $\sim\text{CH}_2\text{CHX}\sim$ tienden al entrecruzamiento (*crosslinking*). Esta diferencia tiene como resultado grandes modificaciones en las propiedades físicas. Los polímeros entrecruzados pierden toda flexibilidad y se vuelven insolubles; al contrario, cuando se produce la escisión de la cadena, las propiedades físicas se deterioran acusadamente y la solubilidad se ve incrementada.

La luz es también responsable de iniciar una forma de degradación autocatalítica conocida como *autooxidación*, a la que son especialmente vulnerables los hidrocarburos. El *PVC*, *polietileno*, *polipropileno*, *poliamidas*, y aquéllos plásticos que se basan en cauchos sintéticos (por ejemplo el *acrilonitrilo-butadieno-estireno* o *ABS*) son susceptibles de sufrir este tipo de degradación, que resulta muy dañina en los materiales sintéticos, ya que puede propagarse a través del material a una gran velocidad. Aunque estos materiales plásticos no contienen un cromóforo en la estructura de repetición, son inestables ante la exposición a la luz, incluso protegidos por la adición de fotoestabilizantes, debido a la presencia de grupos *carbonilos* originados como resultado de una oxidación.

¹¹ Siendo R_a^* y R_b^* radicales, uno de los cuales es macrorradicálico. Ver ALLEN, 1992.

¹² El tipo de reacción que produce en cada polímero dependerá de T_g del polímero y de su estructura química, en particular de la presencia o ausencia de átomos de hidrógeno terciario.

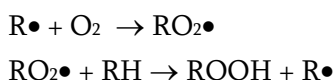
Por tanto, la protección frente a la luz es la medida más efectiva para la adecuada conservación de los plásticos. Esto puede conseguirse filtrando todas las longitudes de onda UV de la iluminación y/o usando recubrimientos de protección que absorban específicamente la energía UV. No obstante, como ya se ha mencionado, todas las longitudes de onda de la luz resultan dañinas para los plásticos en alguna medida por lo que, en general, deben evitarse niveles elevados de luz.

* * * * *

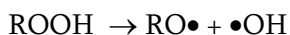
VII.2.2.C. DEGRADACIÓN EN PRESENCIA DE GASES

La degradación de polímeros puede también producirse por un ataque producido por los gases de la atmósfera. El caso más destacable es el ataque del *oxígeno*, pero los gases agresivos como el *ozono*, *dióxido de azufre* y *dióxido de nitrógeno* puede tener un efecto grave incluso en bajas concentraciones. La oxidación suele acompañar los efectos de degradación inducidos por calor y luz. Este fenómeno se produce de un modo acusado en la superficie exterior de las piezas de plástico, que se encuentra en pleno contacto con el aire.

La degradación por efecto del oxígeno puede darse a temperaturas normales y en ausencia de luz UV; sin embargo, sus efectos son mayores cuando se produce una combinación de oxidación y de la degradación térmica o de la fotodegradación. El mecanismo oxidativo de la cadena es de una gran importancia, siempre que haya una fuente de radicales libres:



En la segunda fase, RH puede ser una molécula de polímero. Dado que esta reacción se produce en cadena, incluso pequeñas concentraciones de radicales libre pueden producir una importante degradación oxidativa. El primer producto de oxidación, el *hidroperóxido* ROOH, es inestable frente a la temperatura y a la luz, descomponiéndose en dos radicales, cada uno de los cuales puede participar como R• en el proceso de cadena:



Los polímeros con átomos de hidrógeno terciarios en la cadena principal, o con grupos *metileno* o grupos *metino* activados por insaturación, son particularmente sensibles a la degradación oxidativa.

También el *dióxido de nitrógeno* (NO₂) y el *dióxido de azufre* (SO₂) son constituyentes importantes de la polución atmosférica. En condiciones de humedad,

los ácidos que generan pueden acelerar la hidrólisis de algunos polímeros¹³. Aunque el *ozono* está presente en la atmósfera en una pequeña concentración (algunas partes por millón), llega a degradar gravemente las estructuras de algunos polímeros, dado que es un agente aún más oxidante que el oxígeno¹⁴.

* * * * *

¹³ Por ejemplo, las *poliamidas* y el *poliuretano* son sensibles al ataque por NO₂, el cual genera una escisión de cadena o un fenómeno de entrecruzamientos.

¹⁴ Tal es el caso del *caucho*, la *gutapercha*, el *poliestireno*, el *polietileno* y las *poliamidas*.

VII.2.2.D. HIDRÓLISIS

Algunos polímeros son susceptibles de sufrir este tipo específico de ataque químico bajo determinadas condiciones. En la *hidrólisis*, se produce la reacción inversa a la etapa de síntesis en la producción de polímeros de condensación.

La degradación hidrolítica es posible en los polímeros sintéticos que contienen enlaces tipo *éster*, *amida*, *uretano* y *carbonato*, así como en polisacáridos naturales y proteínas (MCNEILL, 1992). Excepto en el caso de polímeros con estructuras *éster* y *amidas* en los grupos laterales, la hidrólisis provoca una rápida pérdida de propiedades físicas como resultado de la escisión de las cadenas.

Debido al carácter *hidrófobo* de la mayoría de polímeros, la hidrólisis en condiciones de alta humedad puede producirse lentamente. Las condiciones de humedad y pH inferior a 7 favorecerán este tipo de reacción de degradación.

El grado de cristalinidad presenta una relación directa con la hidrólisis ácida o alcalina de materiales plásticos, por ejemplo del *poli(metil metacrilato)*. Así, se ha observado que el *poli (metil metacrilato)* con configuración *sindiotáctica* se hidroliza relativamente despacio, mientras que si presenta configuración *isotáctica*, el polímero sufre hidrólisis muy rápidamente (GLAVES, 1959).

* * * * *

VII.2.2.E. BIODEGRADACIÓN

La mayoría de polímeros naturales y algunos polímeros semi-sintéticos y sintéticos pueden sufrir ataque por hongos y microorganismos a determinadas condiciones de humedad y temperatura¹⁵. Hasta hace pocos años, existía la creencia de que sólo sufrían este tipo de degradación los polímeros naturales celulósicos o proteicos (CRIGHTON, 1988; MCNEILL, 1992). Sin embargo estudios más recientes confirman que los hongos pueden afectar a otros plásticos como al *nitrato de celulosa* degradado (SILVA, 2006), al PVC (KIRBAS ET AL., 1999), o al *policarbonato* con el que se fabrica parte de los discos compactos (GARCÍA-GUINEA et al., 2001).

En algunos casos, el polímero no es en sí mismo el objeto del ataque de los microorganismos, sino que son otras sustancias presentes en la mezcla polimérica las que lo sufren; así ocurre, por ejemplo, en el caso del PVC plastificado, en el que el propio plastificante puede convertirse también en objeto de degradación (SHASHOUA, 2008:177).

Algunos tipos de microorganismos requieren unas condiciones específicas para llevar a cabo el ataque. Los hongos requieren oxígeno y condiciones muy ácidas, con un pH 4.5-5, y con una temperatura óptima de unos 35°C; estas condiciones de acidez se alcanzan con facilidad en la degradación de plásticos como el nitrato de celulosa, el acetato de celulosa o el PVC, tal y como se verá a continuación. Los *actinomicetos* y las bacterias prefieren condiciones menos ácidas, pH 5-7, y operarán a lo largo de un amplio rango de temperatura, siendo el óptimo de unos 60°C. Aunque los *actinomicetos* requieren oxígeno, las bacterias pueden operar en condiciones tanto aeróbicas como anaeróbicas.

Además de los requerimientos de grupos funcionales destacados anteriormente, se ha detectado que la biodegradación está fuertemente influida por la *longitud de cadena* y su *ramificación*. Las cadenas cortas y lineales son más susceptibles al ataque. Los polímeros que inicialmente son resistentes a la biodegradación pueden volverse susceptibles una vez que el tamaño de cadena se ha

¹⁵ La biodegradación de polisacáridos y proteínas es inducida por enzimas, que son proteínas complejas que contienen grupos hidrofílicos como el COOH, OH y NH₂. Las enzimas son altamente específicas para cada estructura química concreta. A este respecto, ver MCNEILL, 1992, pp.30-31.

reducido por procesos de *foto-oxidación* (MCNEILL, 1992). Por ejemplo, como se verá a continuación, la *desacetilación* total del acetato de celulosa provocará una modificación importante en su estructura química que la convertirá en un material muy semejante a la celulosa (SHASHOUA, 2008:183) por lo que, al igual que ésta, será susceptible de sufrir ataque biológico si se dan condiciones adecuadas.

* * * * *

VII.2.2.F. PÉRDIDA DE ADITIVOS

Como ha quedado patente en los Capítulos IV a VI, pocas veces los polímeros se encuentran en estado "puro", ya que habitualmente se añaden innumerables aditivos tales como colorantes, cargas, plastificantes, estabilizantes, etc. con el fin de facilitar su procesado o dotar a la mezcla de ciertas propiedades (por ejemplo, flexibilidad, peso o color). De este modo, dichos componentes influirán decisivamente en el comportamiento del plástico y en su degradación.

La migración de sustancias plastificantes¹⁶ es un deterioro propio de los materiales plásticos semi-sintéticos y sintéticos (BLANK, 1990). Los *plastificantes* (normalmente pequeñas moléculas orgánicas de masa molecular relativa inferior a la del polímero) son agentes que se añaden al polímero para incrementar su flexibilidad, reduciendo las fuerzas entre sus cadenas intermoleculares. Por tanto, su pérdida implica cambios en las propiedades materiales de los plásticos; este tipo de degradación afecta especialmente a los plásticos con alto grado de plastificación, tales como el *nitrato* o el *acetato de celulosa* y el *PVC plastificado*.

La pérdida de plastificantes provoca en los plásticos graves cambios: éstos migran a la superficie, con lo que se forman depósitos pegajosos al tacto que serán focos, en el futuro, de mayores deterioros. La presencia de este tipo de depósitos provoca la adhesión del polvo del entorno, el cual queda firmemente fijado a la superficie de la obra (Fig. VII.2). En estos casos, la eliminación del polvo adherido a los depósitos de plastificante será comprometida constituyendo, en muchos casos, una actuación que entraña un gran riesgo de dañar la superficie original.

¹⁶ Los plastificantes presentan una masa molar relativa superior a la de la mayoría de disolventes, alcanzado valores superiores a 300. Normalmente son disolventes no volátiles que interactúan con el polímero de igual modo que lo haría un disolvente. Debido a su elevada masa molecular relativa, los plastificantes se difunden con dificultad a través del polímero. Para favorecer esta difusión, se suelen mezclar a temperaturas elevadas. A este respecto, ver NICHOLSON, 1994.

FIG. VII.2. LOS DEPÓSITOS DE PLASTIFICANTE GENERAN LA ADHESIVIDAD SUPERFICIAL DE LA PIEZA, POR LO QUE FÁCILMENTE EL POLVO QUEDA ADHERIDO.



También, la pérdida de plastificantes habitualmente implica un aumento en la rigidez del material, provocando rupturas (Fig. VII.3), descohesiones y agrietamientos de difícil tratamiento. Así, por ejemplo, la pérdida de alcanfor empleado como plastificante del *nitrato de celulosa* en proporciones aproximadas a un 30% (GREEN; BRADLEY, 1992) hace que este material se vuelva quebradizo, además de pegajoso al tacto. También ocurre así en el caso del empleo del *di-iso-octil ftalato* en la plastificación del PVC., el cual puede estar presente en proporciones de 70 partes por cada 100 de PVC y cuya pérdida ocasiona una importante pérdida de flexibilidad.

FIG. VII.3. RUPTURA PROVOCADA EN UNA PIEZA DE PLÁSTICO POR LA PÉRDIDA DE PLASTIFICANTES



Otra causa determinante en la pérdida de aditivos es la ya mencionada *constante dieléctrica* y los *parámetros de solubilidad*. Los aditivos pueden ser exudados debido por una incompatibilidad entre polímero-aditivo. En ocasiones, esta incompatibilidad no se produce desde un principio, sino que viene provocada por los cambios químicos que se hayan producido en el material. Es el caso, por ejemplo, del *dibutil ftalato*, un plastificante muy compatible con el PVC, que puede sufrir hidrólisis y formar *alcohol butílico* y *ácido ftálico*. El *parámetro de solubilidad* y la *constante dieléctrica* del *alcohol butílico* presenta valores incompatibles con los del PVC, por lo que se producirá una exudación del aditivo (WILLIAMS, 1993).

En otros casos, el aditivo afectado es un lubricante, sustancia que se adiciona para evitar la adhesión del polímero al molde durante su manufactura. Tal es el caso del ácido esteárico empleado como lubricante en el procesado del PVC (TITOW, 1984:110). Este aditivo presenta una cierta incompatibilidad con respecto del polímero, provocada porque el primero presenta un carácter muy polar mientras que el PVC es apolar. Por ello, se ha observado que este aditivo puede migrar a la superficie del plástico, formando una capa blanquecina y quebradiza (SHASHOUA, 2002:41) que oculta la superficie original.

* * * * *

VII.2.3. OTROS FACTORES

Además de los mecanismos de degradación mencionados anteriormente, existen otros factores que pueden deteriorar los objetos plásticos. En general, se trata de daños provocados por el uso o la manipulación del objeto. Además de éstos, existen otros derivados del empleo de disolventes en diferentes operaciones: así ocurre, por ejemplo, con los disolventes presentes en los fumigantes, los cuales pueden provocar un hinchamiento de las piezas plásticas; la sucesión de este efecto con su posterior contracción dará lugar en algunos casos a la aparición de grietas.

Otra de las operaciones que implican el uso de disolventes es el de la limpieza. Ésta constituye una de las labores más comprometidas en el ámbito de la conservación de los plásticos ya que sus efectos son siempre irreversibles; así, muchos deterioros que presentan las superficies de los objetos plásticos se deben a limpiezas inadecuadas, en las que se haber alterado el lustre o la transparencia (Fig. VII.4).

FIG. VII.4. DETALLE DE UNA PIEZA SOMETIDA A UN PROCESO DE LIMPIEZA CON DISOLVENTES MUY AGRESIVOS. EN LA ZONA DE LA IZQUIERDA SE APRECIA LA PÉRDIDA DE LUSTRE Y TRANSPARENCIA.



En cuanto a la limpieza de las piezas plásticas, es necesario diferenciar entre las operaciones de mantenimiento rutinarias y aquellas que implican la remoción de productos de degradación del plástico, las cuales siempre supondrán mayores riesgos para la integridad del objeto. En el caso del mantenimiento habitual, es recomendable retirar el polvo de la superficie,¹⁷ evitando la fricción con el fin de evitar la aparición

¹⁷ Par tal efecto, resultan recomendable el uso de paletinas de pelo de pony o el aspirador.

de fuerzas electrostáticas que atraerían el polvo (SEELY; DANIELS, 2008). En el caso de la remoción de productos de degradación¹⁸, será necesario evaluar la acción de diferentes disolventes o productos de limpieza, seleccionando aquél que presente mejores resultados sin ocasionar alteración del plástico. En la actualidad, se están evaluando diferentes sistemas de limpieza aplicables a los plásticos¹⁹, aunque hasta la fecha no se han publicado las conclusiones preliminares derivadas de esta investigación.

En otras ocasiones, la acción de los disolventes es necesaria por la remoción, por ejemplo, de cintas autoadhesivas utilizadas inadecuadamente sobre la superficie plástica (Fig.VII.5). La remoción de los restos oscurecidos, se convertirá en una actuación muy comprometida, dado la acción de los disolventes necesarios para ella puede dañar irreversiblemente la pieza. En este sentido, será necesario evaluar estrategias alternativas que impliquen su eliminación mediante una limpieza mecánica.



FIG. VII.5. LA ELIMINACIÓN DE RESTOS DE CINTA AUTOADHESIVA IMPLICA GRAVES RIESGOS PARA LAS PIEZAS DE PLÁSTICO.

¹⁸ Como las ya mencionadas en el apartado correspondiente a la migración de aditivos.

¹⁹ Según lo aportado en la conferencia de Yvonne de Shashoua bajo el título 'The Price of Pristine PMMA' el 22 de Octubre de 2009 en el Congreso *The Conservation of Modern Materials in Applied Arts and Design* celebrado en The International Design Museum, Munich.

También el empleo de adhesivos con disolventes empleados en la restauración puede provocar daños sobre los plásticos provocando la erosión de la zona de adhesión (BLANK, 1990), tal y como se verá a continuación.

* * * * *

VII.3. LA CONSERVACIÓN DE LOS MATERIALES PLÁSTICOS CON MÁS PRESENCIA EN COLECCIONES: VII.3.1.A. CUERNO Y CAREY

Como se ha visto en el Capítulo IV, tanto el cuerno como el carey son materiales proteicos constituidos principalmente por *queratina*²⁰, una proteína fibrosa que definirá en gran medida sus propiedades y conservación. Ambos materiales pertenecen al grupo de las llamadas ‘queratinas duras’, que deben su resistencia a su elevado número de enlaces sulfuro-sulfuro (EDWARDS et al., 1998). Estos materiales presentan estructuras muy complejas; a diferencia de otros materiales poliméricos semi-sintéticos y sintéticos, no se basan en la repetición de una única unidad estructural (NICHOLSON, 1994: 24). La complejidad de estos materiales, afortunadamente, no lleva pareja la complejidad en el ámbito de la conservación ya que, al igual que otros materiales proteicos, son relativamente estables bajo condiciones normales de temperatura y humedad (MILLS; WHITE, 1987:89).

Como otros materiales proteicos, ambos presentan carácter polar debido a la presencia de hidrógeno y oxígeno en su estructura molecular; esto provoca que sean materiales higroscópicos, que se hinchan o contraen ante la fluctuación de la humedad relativa ambiental (RIVERS; UMNEY, 2003:315). En el carey, el craquelado producido se muestra en forma de finas líneas paralelas; en el cuerno, además de este efecto, se puede producir una deslaminación de las capas que lo constituyen. (RIVERS; UMNEY, 2003:316). En ocasiones, la formación de una finísima red de craquelados tiene como efecto una pérdida de brillo superficial sobre ambos materiales.

Por tanto, se puede afirmar que los altos niveles de humedad relativa resultan decisivos para la alteración de los materiales proteicos ya que ocasionan una lenta hidrólisis de los enlaces peptídicos (reduciendo de este modo su peso molecular) y lo hacen susceptible a sufrir degradación por la acción de hongos y bacterias²¹. En este sentido, hay que señalar que, como en el caso de otros materiales proteicos, son susceptibles al biodeterioro por efecto de insectos (pececillo de la plata, derméstidos o *Anobium*), aunque sólo sufren ataque de hongos si son sometidos a niveles de humedad relativa muy elevados.

²¹ Éstas secretan enzimas que fraccionan las proteínas, permitiendo que sus aminoácidos puedan ser digeridos. A este respecto, ver MILLS y WHITE, 1987, p. 89.

En términos generales, no son susceptibles de sufrir degradación térmica, siempre que no se alcancen temperaturas de combustión. Tampoco resultan demasiado sensibles a la degradación por oxidación, siempre y cuando no esté presente alguna sustancia fotosensibilizadora (por ejemplo, un pigmento) (RIVERS; UMNEY, 2003: 346) práctica no habitual en su empleo como material de moldeo.

* * * * *

VII.3.1.B. GOMA LACA

En cuanto a los plásticos de moldeo de goma laca se puede afirmar que, hasta la fecha, han presentado una conservación mejor que la goma laca en forma de recubrimiento, la cual muestra escasa resistencia frente a la humedad; este hecho se debe a que durante la operación de moldeo por calor se producen reacciones de entrecruzamiento que aumentan la resistencia del polímero (MORGAN, 1991: 18).

La humedad atmosférica normal no parece afectar a los objetos moldeados con este material. Sin embargo, la exposición a una iluminación fuerte ocasiona un oscurecimiento gradual de la pieza. También se ha observado que en la *shellac* utilizada a modo de recubrimiento se produce una disminución gradual de solubilidad con el envejecimiento (MILLS; WHITE, 1987: 117), fenómeno que previsiblemente será análogo en el caso de los materiales moldeados.

Habitualmente, la *shellac* no sufre ataque biológico. Sus principales riesgos están relacionados con las temperaturas a las que se almacena la pieza, dado que estos plásticos presentan temperaturas de reblandecimiento bajas, teniendo en cuenta que pueden sufrir deformación por encima de los 30°C.

* * * * *

VII.3.1.C. GUTAPERCHA

Muy pocos de los primeros objetos moldeados en *gutapercha* han conseguido conservarse ya que este material se oxida rápidamente con el aire y se vuelve quebradizo (QUYE, WILLIAMSON, 1999: 10-11). Sufre gran deterioro en condiciones atmosféricas normales, debido a la presencia de oxígeno y la luz (BRYDSON, 1989: 814), por lo que en ocasiones se le añaden sustancias antioxidantes para frenar esta degradación. Los efectos habituales de estos procesos son la aparición de finas grietas, formación de eflorescencias superficiales, descohesiones, agrietamientos (Fig. VII.6), desprendimientos en los bordes de las piezas (Fig. VII.7.) y pérdidas de brillo superficial²².

FIG. VII.6. MEDALLA DE GUTAPERCHA, CUYA SUPERFICIE MUESTRA UN AGRIETAMIENTO GENERALIZADO. CORTESÍA HARRY MERNICK.



FIG. VII.7. MEDALLA DE GUTAPERCHA, QUE MUESTRA DESCOHESIONES, AGRIETAMIENTOS Y PÉRDIDAS EN LOS BORDES. CORTESÍA HARRY MERNICK.

²² Comunicación personal del coleccionista Harry Mernick, 10 de Marzo de 2004.

Tal y como se ha visto anteriormente, este plástico sufre rápidos procesos de degradación en presencia del ozono; para evitar este proceso algunos autores (MILLS; WHITE, 1987: 115). recomiendan almacenar la pieza en una caja de cartón, ya que dado que el material de cartón es sensible al ozono, absorberá en gran parte de éste.

* * * * *

VII.3.1.D. PAPEL MACHÉ

En general, los procesos de deterioro del papel maché se inscriben en el contexto de la conservación de material celulósico y por tanto, su conservación será análoga a la de los soportes de papel. Así pues, y como es bien sabido, su conservación exige el control de las condiciones de la humedad, temperatura y la luz, así como del oxígeno o el ozono²³; también estos materiales son frecuentemente objeto de ataque biológico.

Sin embargo, una problemática específica que presenta la variedad de moldeo es la planteada por los modelos anatómicos empleados en el siglo XIX para la docencia de anatomía, siendo los más relevantes los del Dr. Auzoux (1797-1880), muchos de los cuales se realizaron en papel maché²⁴. Su grave estado de conservación actual se debe a su frecuente utilización para la docencia durante décadas, lo que ha provocado daños tales como pérdidas o abrasiones (GARCÍA FERNÁNDEZ et al., 2009). También resultan determinantes las condiciones ambientales a las que estos modelos han estado expuestos durante su almacenaje, habitualmente mucho más extremas que las condiciones de museo. En la actualidad estas piezas muestran levantamientos generalizados de la policromía, mostrando numerosos craquelados, cazoletas y diversas pérdidas (Fig. VII.8).



FIG. VII.8. CAZOLETAS, GRIETAS Y DESPRENDIMIENTOS EN UN MODELO ANATÓMICO DE PAPEL MACHÉ POLICROMADO

²³ El estudio pormenorizado de la conservación del papel queda fuera del ámbito de esta Tesis.

²⁴ El procedimiento seguido por Auzoux era el siguiente: en primer lugar, se empastaban tres capas de tiras de papel en el molde creando una carcasa, la cual se rellenaba con una pasta denominada 'terre' compuesta por engrudo de harina, trozos de papel rasgado, estopa picada, blanco de Meudon (carbonato cálcico) y polvo de corcho. Una vez relleno, se cerraban las dos partes del molde, configurando una pieza compacta. Finalmente la pieza pasaba por las manos de un "ajustador" que quitaba las rebabas y cubría las juntas e imperfecciones con papel encolado. Luego los modelos se pintaban para parecer más realistas y se les aplicaba una capa de protección. A este respecto, ver GARCÍA FERNÁNDEZ et al., 2009, NIJHOFF ET AL., 2008, MOTEL, 2004, pp.39-46.

También otra problemática específica de este material de moldeado es la que presenta el papel maché destinado a la fabricación de mobiliario²⁵. En este sentido, la primera estrategia de conservación preventiva es limitar en lo posible su uso con el fin de evitar daños mecánicos. En el caso de papel maché con lacas orientales, ya detallado en capítulo IV, resulta recomendable evitar la exposición directa a la radiación solar, colocando filtros UV en caso necesario. Las operaciones de limpieza deben limitarse a una limpieza superficial en seco para evitar daños sobre los recubrimientos o las habituales incrustaciones de nácar (REYDEN; WILLIAMS, 1986). La presencia de recubrimientos de laca limita la capacidad higroscópica del papel, si bien cualquier falta puntual de este tipo de recubrimiento será un punto en el que se inicie el deterioro. Como medida general, deben limitarse las humedades relativas altas²⁶ (que hincharían la pieza) y mantenerlas a condiciones de temperatura moderadas.

* * * * *

²⁵ Entra dentro de este tipo de mobiliario las mesas *Tilt-Top* o el mobiliario fabricado por *Jennens & Bettridge* en el siglo XIX. Al respecto, ver Capítulo IV.

²⁶ En este sentido, Reyden y Williams (1986) proponen humedades relativas constantes de un 50% y temperaturas de almacenamiento inferiores a los 20°C.

VII.3.1.C. BOIS DURCI

La mayoría de los objetos moldeados con este material se han conservado en buenas condiciones, manteniendo sus características y brillo iniciales. Probablemente este hecho, unido a la excepcionalidad de su manufactura, sea el motivo de que en la actualidad se haya convertido en uno de los plásticos más valorados.

Excepcionalmente, y siempre ante condiciones humedad muy elevada, se ha observado que algunas piezas pierden brillo y sufren un ligero palidecimiento, desarrollando un color algo más rosáceo²⁷. También bajo condiciones de iluminación excesivas se ha observado que algunas piezas de *bois durci* se decoloran y desarrollan una superficie pulverulenta (MORGAN, 1991: 19). En ocasiones también pueden haber sufrido pérdidas puntuales provocadas por daños mecánicos aunque son materiales que en general presentan gran resistencia al impacto.

Resulta una práctica frecuente entre los coleccionistas de este tipo de piezas el aplicar recubrimientos de cera o aceites vegetales con el fin de protegerlas; hasta la fecha, no se ha constatado que este hecho afecte negativamente a su conservación.

* * * * *

²⁷ Comunicación personal del coleccionista Gaston Vermosen, 3 de Marzo de 2004.

VII.3.2. LA CONSERVACIÓN DE LOS MATERIALES PLÁSTICOS DE MOLDEO SEMI-SINTÉTICOS:

VII.3.2.A. CAUCHO VULCANIZADO

El caucho vulcanizado²⁸ es estable en la oscuridad y en estas condiciones mantiene adecuadamente su apariencia y propiedades. Sin embargo, sometido a unos niveles de iluminación elevados se produce una oxidación del polímero, formando *óxidos de azufre*²⁹ y *sulfuro de hidrógeno* (BLANK, 1990) el cual, a su vez, se transforma en *ácido sulfúrico* (H₂SO₄) en presencia de humedad. Debido a ello se genera una acusada acidez superficial, lo cual puede comportar gran peligro para otros materiales que pudieran estar en contacto con la pieza afectada (WILLIAMS, 2002), llegando a desencadenar procesos de corrosión (HORIE, 1994: 1991).

También la temperatura elevada favorece esta pérdida de azufre; esto causará asimismo que el caucho vulcanizado se vuelva quebradizo, pierda brillo superficial y sufra cambios de coloración; Este efecto es muy acusado en piezas originalmente negras (ebonita), que alteran su color y palidecen (Fig. VII.9).



FIG. VII.9. DECOLORACIÓN DEL CAUCHO VULCANIZADO.
A LA IZQ. CAJA EN SU ESTADO ORIGINAL, A LA DER. UNA CAJA DE LA MISMA SERIE
SOMETIDA A ALTOS NIVELES DE RADIACIÓN UV.

²⁸ También denominado *Vulcanita* y *Ebonita*.

²⁹ Estos componentes sulfurosos puede provocar el ennegrecimiento de posibles piezas de plata almacenadas en su proximidad.

También el ozono tiene graves efectos sobre el caucho vulcanizado, originando agrietamientos generalizados (Fig. VII.10) en ocasiones en forma de red microscópica; en algunos casos, este efecto se aprecia superficialmente como zonas blanquecinas (Fig.VII.11) (KLINGENDER, 2008: 430).

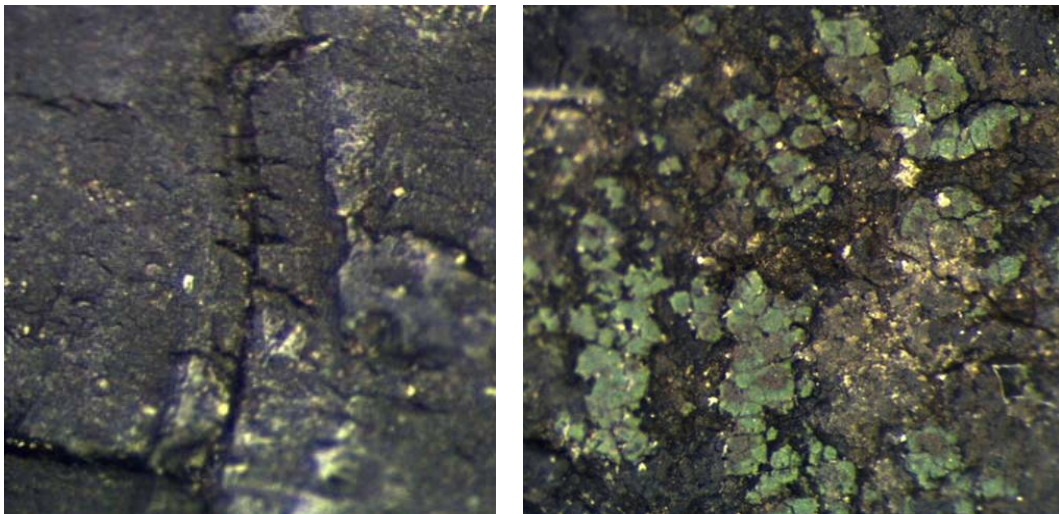


FIG.VII.10. AGRIETAMIENTOS Y DESCOHESIONES EN EL CAUCHO VULCANIZADO POR SU EXPOSICIÓN A LA INTEMPERIE.



FIG.VII.11. BLANQUEAMIENTO SUPERFICIAL DEL CAUCHO VULCANIZADO POR LA APARICIÓN DE MICROFISURAS.

La exposición a la luz y la temperatura elevada deben ser minimizadas para limitar su degradación y la decoloración, por lo que un caucho vulcanizado no debe ser almacenado a temperaturas superiores a 20°C o a humedades relativas por encima del 50%. También se ha observado que algunos metales, especialmente los que contienen cobre, aceleran su oxidación, por lo que se recomienda evitar el contacto con éstos; en este sentido algunos autores (MORGAN, 1991: 18) recomiendan que en el caso de que la pieza contuviera elementos metálicos (bisagras, tornillos, etc.), se inserte un film intermedio a modo de barrera³⁰ entre ambos materiales.

* * * * *

³⁰ A tal efecto, se puede emplear film de *PTFE*, comercializado como *Mylar®* o *Melinex®*.

VII.3.2.B. NITRATO DE CELULOSA

El *nitrato de celulosa*³¹ es uno de los materiales plásticos más inestables, hecho que ha quedado patente durante las últimas décadas en el estado de conservación que muestran multitud de objetos. Además de como material de moldeo, las lacas y adhesivos basados en *nitrato de celulosa* han sido utilizadas durante años en el campo de la conservación para la reparación y consolidación de objetos históricos³² (SHASHOUA et al., 1992). En estas formulaciones se añaden plastificantes, inhibidores de luz UV y disolventes, aditivos que modifican su conservación.

El *nitrato de celulosa* utilizado para la fabricación de objetos tiene menor grado de nitración que el empleado para las películas de cine³³. Sin embargo a igual que éstas puede verse afectado por mecanismos de hidrólisis, degradación térmica y fotoquímica³⁴ (SELWITZ, 1988: 15), siendo su degradación autocatalítica (SHASHOUA, 2006: 211 [A]). Se vuelven amarillos y quebradizos con una exposición moderada a la luz día (Fig. VII.12) o si son almacenados a temperaturas elevadas.

FIG. VII.12. LA FOTODEGRADACIÓN DEL NITRATO DE CELULOSA HA PROVOCADO SU OSCURECIMIENTO. ARRIBA: COLOR ORIGINAL, ABAJO: UNA VEZ OSCURECIDO



³¹ Como se ha detallado en capítulos precedentes, este material se ha comercializado bajo multitud de denominaciones comerciales, entre ellas *Parquesina*, el *Celuloide*, *Xylonite*, *Yvoride* o *Pyralin*.

³² Durante algún tiempo se han utilizado adhesivos de *nitrato de celulosa* en la reparación de objetos antiguos en el British Museum, siendo luego sustituido por el *Paraloid B-72*. Los análisis realizados en este museo parecen mostrar que los adhesivos de nitrato de celulosa son estables al menos durante 30 años, lo que supone un tiempo de 50 a 100 años en condiciones de museo, según SHASHOUA et al. (1992). Su extendido uso se ha debido a su buena solubilidad en los disolventes tales como alcoholes, éteres y ésteres, y porque sus películas secas son transparentes e incoloras, y pueden ser fácilmente retiradas en caso necesario.

³³ La problemática específica de los materiales queda fuera del ámbito de esta tesis.

³⁴ El *nitrato de celulosa* resulta especialmente susceptible a las longitudes de onda comprendidas entre los 360 y los 400 nm. Ver SHASHOUA, 2006 [A], p. 201.

En su degradación se forman *óxidos de nitrógeno* (GREEN; BRADLEY, 1992) muy reactivos y tóxicos, los cuales pueden reaccionar con la humedad formando ácidos. Además, los *grupos nitrato* que se encuentran a lo largo de la cadena pueden reaccionar con la humedad atmosférica para liberar *ácido nítrico*. La acidez acelera la reacción, dando lugar a la formación de más ácido, que puede destruir el material causando la escisión de la cadena principal del polímero, por lo que el material se vuelve quebradizo (Fig. VII.13). Estas reacciones pueden producirse en ausencia de luz y se ven aceleradas por la presencia de acidez, alcalinidad o algunos metales, como impurezas del proceso de moldeo o partes integrantes del objeto (bisagras, tornillos, etc.). Para minimizar los efectos de estos deterioros se recomienda facilitar que los vapores ácidos provocados por fenómenos de hidrólisis evaporen o sean absorbidos, tal y como se verá a continuación; en este sentido es desaconsejable el uso de pulimentos a base de cera u otro material filmógeno³⁵.

FIG. VII.13. LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO CONCENTRADOS EN EL INTERIOR DE ESTA CAJA DE NITRATO DE CELULOSA HAN PROVOCADO SU DEGRADACIÓN (GRIETAS, DEFORMACIONES Y AMARILLEAMIENTO)



En ocasiones, en la parte central de los objetos de importante grosor se observa un agrietamiento que parece estar debido a la retención de la acidez generada (quedando atrapada en concentraciones muy altas). A menudo la degradación no se muestra en la superficie, por lo que es recomendable desmontar cualquier objeto con sección gruesa sospechoso de estar sufriendo deterioro antes de que se extienda a todo

³⁵ Si se presentara, deberá ser retirado en la medida de lo posible limpiando con un trapo humedecido en white spirit, seguido de un lavado con agua templada jabonosa.

el objeto. Los materiales opacos³⁶ parecen más estables debido a la ausencia de penetración de la luz, iniciadora de la degradación (Fig. VII.14).

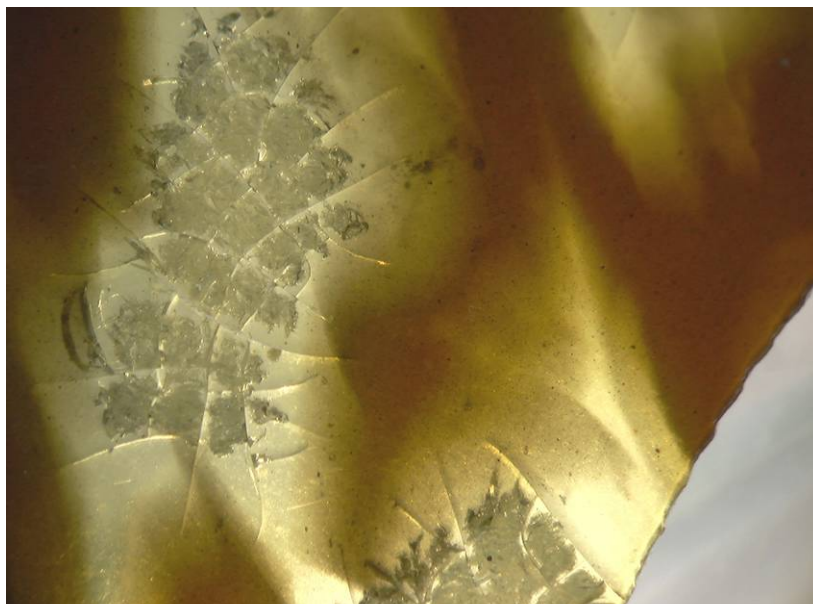


FIG. VII.14. PIEZA DE NITRATO DE CELULOSA EN LA QUE SE HA INICIADO LA DEGRADACIÓN EN LAS ZONAS MÁS TRANSPARENTES.

En este contexto, las condiciones ácidas que genera el *nitrato de celulosa* pueden también provocar graves daños sobre las piezas almacenadas en su proximidad o sobre los elementos metálicos que pudiera contener (bisagras, tornillos, etc.). Existen datos al respecto que corroboran la aparición de productos de corrosión de *nitrato de cinc* en piezas de nitrato de celulosa que contenían elementos de latón (GREEN; BRADLEY, 1992).

También, el deterioro de los objetos de nitrato de celulosa puede relacionarse con los niveles de *sulfato* y *oxalato* presentes en el material, debidos al proceso de manufactura. La medida del pH sobre la superficie del material puede dar una información general de su estabilidad. La presencia de iones de *sulfato*, *oxalato* y *nitrato* es decisiva, ya que si entran en contacto con el agua se hidrolizarán en ácidos, que degradarán gravemente el polímero (STEWART et al., 1995)

³⁶ Se ha observado, de este modo, que los objetos moldeados con *nitrato de celulosa* formulados con cargas de *óxido de zinc* resultan más estables frente a la degradación, lo que puede deberse a que actúan como tampón, neutralizando los ácidos y ralentizando dicho proceso. A este respecto, ver STEWART et al., 2006.

El *alcanfor* ($C_{10}H_{16}O$) utilizado como plastificante puede migrar a la superficie y eliminarse por sublimación; en este caso el material puede perder lustre, desarrollar una cierta adhesividad superficial y agrietarse. La pérdida de alcanfor empleado como plastificante se produce de modo lento y progresivo: se estima que tras 30 o 40 años una pieza suele haber perdido gran parte de este aditivo, estabilizándose a un nivel constante del 15% (SELWITZ, 1988: 43). En ocasiones esta migración del alcanfor provoca importantes pérdidas de volumen en el objeto; también si la pieza se ha almacenado bajo algún tipo de tensión o compresión, esta deformación se convierte en permanente (Fig. VII.15)



FIG. VII.15. LA MIGRACIÓN DE ALCANFOR UNIDA A LA COMPRESIÓN DURANTE SU ALMACENAJE HA PROVOCADO LA DEFORMACIÓN PERMANENTE DE ESTE ABANICO DE NITRATO DE CELULOSA

Debido a los procesos de degradación anteriormente descritos, los objetos de *nitrato de celulosa* no deben ser almacenados en contenedores cerrados ni ser envueltos, manteniéndose al abrigo de la luz en la medida de lo posible. Algunos autores señalan que su almacenaje ideal es aquel que tenga una baja humedad relativa (por debajo de un 40%) (REILLY, 1991; GÓMEZ SÁNCHEZ ET AL., 2009).y baja temperatura (inferior a 20°C) (REILLY, 1991). La exclusión de la luz, una adecuada ventilación o el empleo de sustancias adsorbentes tales como el carbón activado³⁷ o las

³⁷ El carbón activado puede presentarse en forma de tejido, cartón y papel, así como en gránulos o polvo; en este sentido, se desaconseja emplear estas dos variedades por el riesgo de quedar adheridos a la superficie degradada del *nitrato de celulosa*. El uso del carbón activado exige un mantenimiento y renovación cada cierto tiempo; parte de estos inconvenientes quedan resueltos con el empleo de zeolitos que, además de exigir menos mantenimiento, son más específicos. Al respecto, ver SHASHOUA, 2006 [B]

zeolitas³⁸, son los factores más importantes para conservar el *nitrato de celulosa* en condiciones aceptables de conservación (SHASHOUA, 2006 [B]). Otra actuación de conservación preventiva adecuada es el empleo de indicadores de *sulfonftaleína* con el fin de detectar que se ha iniciado un proceso de degradación (FENN, 1995) y adoptar, así, las medidas oportunas.

También en el almacenaje de las piezas, se debe tener en cuenta la alta inflamabilidad del material (WILLIAMS, 1994) así como el efecto que la emisión de vapores ácidos pueda tener sobre otros objetos o materiales adyacentes y, en cualquier caso, debe evitarse el empleo de contenedores metálicos, que actúan como catalizadores de la degradación. En este sentido, cualquier objeto que muestre signos de deterioro (olor a ácido nítrico, descohesiones, agrietamientos o depósitos superficiales) debe ser aislado para evitar otras degradaciones.

* * * * *

³⁸ Habitualmente, silicatos hidratados de calcio o aluminio, los cuales contienen microporos de diámetros predeterminados para retener determinados gases o vapores. A este respecto, ver SHASHOUA, 2008, p. 197.

VII.3.2.C. ACETATO DE CELULOSA

Como se ha visto en el Capítulo V, el *acetato de celulosa* se produce por acetilación de celulosa, dando como resultado el *diacetato* o el *triacetato de celulosa*. El *triacetato de celulosa*, con un mayor contenido en acetilo, presenta ciertos problemas en cuanto a su procesado industrial, por lo que su empleo se ha limitado a la producción de películas y fibras³⁹. El *diacetato de celulosa*, sin embargo, resulta más adecuado para el moldeo de piezas tridimensionales, si bien presenta una grave problemática de conservación; ejemplo de ello es el lamentable estado actual de las obras de Naum Gabo⁴⁰, el cual durante unos años empleó en sus esculturas planchas transparentes de *diacetato de celulosa* (PULLEN; HEUMAN, 1988). Así ocurre en *'Construction in Space, Two Cones'* (1927), propiedad de la Tate Modern, que actualmente se encuentra en un avanzado estado de deterioro provocado por los procesos de hidrólisis (desacetilación⁴¹), que han provocado la aparición de grietas, descohesiones y graves pérdidas de material (PRICE ET AL., 2008).

El *acetato de celulosa* es susceptible a sufrir degradación en condiciones altas de humedad. En la hidrólisis producida en presencia de la humedad atmosférica se libera *ácido acético* (CH_3COOH) (desacetilación) que catalizará otras reacciones de degradación hidrolítica⁴². El olor del ácido acético se reconoce fácilmente cuando el material se degrada y habitualmente es conocido como “el síndrome del vinagre”⁴³; una vez que esta degradación ha comenzado, el ácido acético se difunde en forma de gas en el ámbito del almacenaje, provocando la corrosión de metales o catalizando la degradación de papeles y tejidos (WILLIAMS, 2002). Normalmente este fenómeno se acompaña de la formación de eflorescencias superficiales, así como de la aparición de grietas y descohesiones en la propia pieza. En el estadio final de este proceso se produce una desacetilación completa, dando como resultado un material

³⁹ También multitud de películas de *triacetato de celulosa* presentan actualmente graves problemas de conservación, en especial aquéllas que han sido almacenadas en contenedores metálicos. En relación con la problemática específica de las películas de *acetato de celulosa*, ver REILLY, 1999.

⁴⁰ A este respecto, ver Capítulo I.

⁴¹ Habitualmente se denomina como *desacetilación* la reacción por la cual los grupos *hidroxilo* reemplazan a los grupos *acetato* del anillo de celulosa, provocando que se genere *ácido acético*.

⁴² En la degradación hidrolítica se produce una ruptura de la cadena polimérica, dando como resultado un aumento en su solubilidad.

⁴³ La gravedad de este proceso queda patente atendiendo a la cantidad de *ácido acético* que puede generar una película de *acetato de celulosa* en estado avanzado de descomposición: ésta puede ser de unas nueve cucharaditas de vinagre por cada 1,3 m de película de 35mm. A este respecto, ver REILLY, 1999: 19

químicamente muy similar a la celulosa y con propiedades análogas (SHASHOUA, 2008: 182-183).

También, en otros casos, el contenido residual de ácido (fundamentalmente ácido sulfúrico) empleado en su procesamiento ha provocado la degradación prematura del material.

Otro ejemplo de la problemática específica de las piezas moldeadas con este plástico es la que afecta a las muñecas de la marca inglesa *Pedigree Doll* producidas entre 1940 y 1958. Este singular proceso de deterioro, bautizado como “*Pedigree Doll Disease*”, se muestra con un evidente olor a vinagre, manchas claras en la superficie (a veces con cierto relieve), cambios dimensionales, aparición de grietas, formación de un depósito líquido de color amarillento o pardo en la parte interior y aparición de superficies pegajosas (Fig. VII.16). Según las investigaciones realizadas hasta la fecha (EDWARDS, 1993), este fenómeno se debe a las reacciones de degradación ya descritas, catalizadas en este caso por la presencia de pequeñas piezas metálicas de hierro empleadas en su ensamblaje y en los mecanismos de los ojos. En ocasiones se ha recomendado proceder al lavado de las piezas con agua y solución detergente⁴⁴, con el fin de eliminar los ácidos generados y evitar así un mayor deterioro.



FIG. VII. 16. MUÑECA DE ACETATO DE CELULOSA (C.1950) AFECTADA POR EL DENOMINADO "PEDIGREE DOLL DISEASE"

⁴⁴ Tras ello, es necesario secar bien el objeto, ya que la acción de la humedad provocaría la oxidación del hierro, iniciando así nuevos procesos de degradación.

Asimismo, los plásticos de *acetato de celulosa* generalmente contienen una gran proporción de plastificante⁴⁵ líquido que migra fácilmente a la superficie, formando una capa blanquecina sobre la misma (Fig. VII.17) o evaporando. La pérdida de plastificante provoca la contracción del material, pudiendo causar deformaciones (Fig. VII.18) rupturas y agrietamientos. En este sentido, los objetos huecos, tales como recipientes, pierden el plastificante más rápidamente y presentan una mayor tendencia a la distorsión.

FIG. VII.17. DEPÓSITOS BLANCOS
ORIGINADOS POR LA MIGRACIÓN DE
PLASTIFICANTE EN UN JUGUETE DE ACETATO
DE CELULOSA. CORTESÍA COLIN
WILLIAMSON



FIG. VII.18. DEFORMACIÓN DEL
ACETATO DE CELULOSA POR PÉRDIDA DE
PLASTIFICANTE.
CORTESÍA COLIN WILLIAMSON.

Con el fin de evitar las degradaciones anteriormente descritas, se debe evitar la exposición de la pieza a niveles elevados de humedad relativa y temperatura,

⁴⁵ Como se ha detallado en el Capítulo V, el procesado del *acetato de celulosa* exige la adición de plastificantes, habitualmente *ésteres del ácido fosfórico* como el *trifenil-fosfato*, en proporciones del 20 a 40%. En ocasiones éstos se presentan en combinación con el *dimetil ftalato*. A este respecto, ver SHASHOUA, 2008, pp. 180-1.

reduciéndolas en la medida de lo posible durante su almacenaje y exposición. La disminución de la temperatura evitará en gran medida que se produzca un proceso de pérdida de plastificante (WILLIAMS, 2002). También resulta recomendable en su almacenaje el empleo de zeolitas⁴⁶, cuya eficacia se ha demostrado tanto en el caso de películas de cine como en el de las piezas tridimensionales (SHASHOUA, 2006 [B]), el carbón activado o el CIF (*corrosion intercept film*)⁴⁷, el cual actúa como barrera frente a la acción del oxígeno u otros gases corrosivos (MOSSMAN; ABEL, 2008); también en estos dos casos se ha comprobado la eficacia para ralentizar los procesos deterioro. Asimismo, nunca se deben emplear contenedores metálicos en su almacenaje, ya que pueden actuar como catalizadores de la degradación.

Por último, es también muy necesario tomar en consideración el efecto que la liberación de *ácido acético* puede tener sobre piezas adyacentes, aislando el objeto en dicho caso⁴⁸ con el fin de evitar procesos de corrosión en objetos almacenados en su proximidad.

* * * * *

⁴⁶ Tradicionalmente se ha recomendado garantizar una adecuada ventilación con el fin de evitar la concentración de gases ácidos. Sin embargo, esta medida puede provocar una pérdida mayor de plastificante, por lo que la validez de esta medida debería ponerse en cuestión.

⁴⁷ Al respecto, ver <http://www.conservation-by-design.co.uk/sundries/corincepl.html> [último acceso: 12 de Enero de 2010]

⁴⁸ Como ya se ha mencionado, este proceso se detecta fácilmente, ya que se advierte como un intenso olor a vinagre.

VII.3.2.D. PLÁSTICOS DE CASEÍNA

El problema principal de los plásticos de caseína⁴⁹ está relacionado con su pérdida de humedad, dado que se trata de un material higroscópico. Como ya se ha visto, desde el momento de su manufactura, el agua actúa como plastificante. Por tanto, su pérdida en condiciones muy bajas de humedad, causará contracción y agrietamiento. Asimismo, la reabsorción de ésta provocará un cierto hinchamiento; la sucesión de ambos efectos es la responsable de que la superficie del material se vea cubierta con una fina red de grietas que gradualmente se expanden y propagan.

Debido a ello, resulta imprescindible para su buena conservación el evitar condiciones inestables de humedad y temperatura, previniendo que este plástico se seque completamente. Asimismo, se ha observado que aquellas piezas que han sido frecuentemente manipuladas, como los cepillos o los espejos de mano, muestran un agrietamiento más severo, probablemente agravado por la acidez presente en el sudor (Fig. VII.19).

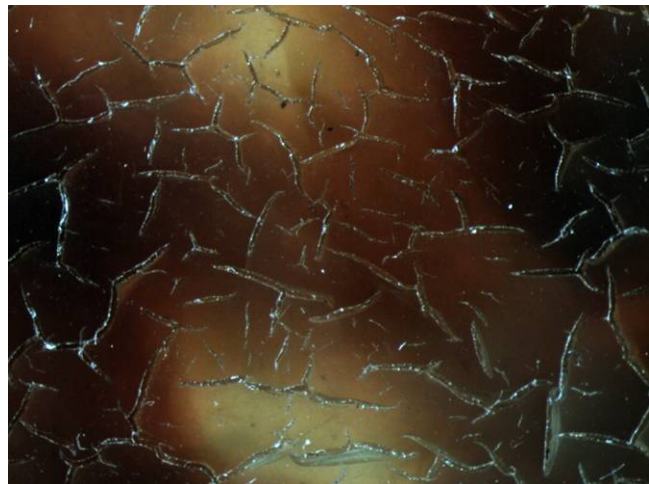


FIG.VII.19. AGRIETAMIENTO DEL PLÁSTICO DE CASEÍNA POR EFECTO DE LAS VARIACIONES DE HUMEDAD Y EL CONTACTO CON SUSTANCIAS ÁCIDAS.

⁴⁹ Como ya se ha detallado, estos plásticos se han comercializado como *Galatita* (*Galalith*) y *Erinoid*.

La luz solar también provoca oxidación y amarilleamiento, e incrementa su susceptibilidad al agrietamiento así como deshidratación. En algunos casos se ha podido observar una decoloración evidente en piezas realizadas con caseína formaldehído. Este hecho puede deberse también a la presencia de sustancias colorantes de diversa naturaleza empleadas en su fabricación, las cuales han sufrido una decoloración. Para evitar daños similares, una estrategia de conservación preventiva adecuada es mantener las piezas almacenadas al abrigo de la luz.

VII.20. PLÁSTICO DE CASEÍNA DECOLORADO.
EL COLOR LAVANDA ORIGINAL SE HA
TRANSFORMADO EN COLOR SALMÓN Y EL
TURQUESA EN VERDE.
CORTESÍA GERSON LESSA



Según Morgan (1991), el lavado ocasional con agua tibia⁵⁰ no altera los plásticos de caseína y es beneficiosa para devolver la humedad perdida, minimizando el agrietamiento y la tensión superficial⁵¹. De todos modos, se debe proceder con mucha precaución debido a que el color tiende a perderse en algunas caseínas teñidas superficialmente (acabados bicolor), secando la pieza con un tisú absorbente inmediatamente después de su lavado.

Aunque basada en proteínas, la caseína raramente sufre degradación biológica aunque no es inmune al ataque de moho o insectos; esta circunstancia debe ser tomada en cuenta a la hora de establecer sus condiciones de almacenaje.

* * * * *

⁵⁰ El agua causa el hinchamiento del polímero, pero no provoca su disolución.

⁵¹ Esta recomendación debe tomarse con reservas, ya que el contacto directo con el agua puede provocar un brusco hinchamiento de la pieza.

VII.3.3. LA CONSERVACIÓN DE LOS MATERIALES PLÁSTICOS DE MOLDEO SINTÉTICOS

VII.3.3.A. POLÍMEROS DE FENOL FORMALDEHÍDO

Las resinas de *fenol-formaldehído*⁵² son materiales especialmente susceptibles a la degradación en condiciones de iluminación elevadas, por lo que habitualmente sufren cambios de coloración superficial cuando son expuestas a la luz ultravioleta.

Este hecho ya se ha constatado en algunos de los primeros objetos moldeados con fenol-formaldehído, en los que se ha apreciado un gran amarilleamiento y oscurecimiento provocado por la exposición a la luz. También este fenómeno se acompaña frecuentemente de una pérdida de brillo superficial, especialmente en objetos de moldeo que contienen cargas de serrín, así como modificaciones ocasionales en los pigmentos (Fig. VII.21) (WILLIAMSON, 1992). Los cambios en la coloración son progresivos, si bien resultan menos visibles en las piezas oscuras.



FIG. VII.21. PÉRDIDA DE BRILLO SUPERFICIAL DE UNA CARCASA DE TELÉFONO DE BAQUELITA DEBIDA A SU EXPOSICIÓN A LA LUZ.

⁵² Estas resinas se encuentran comercialmente bajo denominaciones como *Baquelita* y *Catalin*.

En el caso de las resinas por colada (ej. *Catalin*) se produce un amarilleamiento u oscurecimiento gradual, alterando por completo el color de las superficies originalmente frías o claras⁵³ (Fig. VII.22).

FIG. VII.22. RADIO DE CATALIN QUE MUESTRA IMPORTANTES CAMBIOS DE COLORACIÓN. ORIGINALMENTE ERA DE COLOR VERDE MUY PÁLIDO, COMERCIALIZADO COMO VERDE 'ONYX'. CORTESÍA GERSON LESSA



Dado que este cambio de coloración se limita a una delgada capa sobre la superficie, algunos coleccionistas eliminan esta capa utilizando líquidos abrasivos con el fin de devolverle su color original. Esta práctica resulta absolutamente desaconsejable, dado que la nueva superficie se decolorará más rápidamente que la superficie original e, inevitablemente, se producirá un nuevo cambio de coloración.

Como se ha visto en el Capítulo VI, el polvo de moldeo de *fenol formaldehído* para termomoldeo presentaba en su composición gran cantidad de cargas, habitualmente de serrín o asbestos, las cuales también influirán decisivamente en degradación del polímero. Así, en aquellos materiales con cargas higroscópicas (ej. serrín) se pueden producir daños por la fluctuación de valores de humedad relativa, dando como resultado un agrietamiento.

En general, este plástico no es objeto de ataque de bacterias, hongos o insectos aunque, ocasionalmente y bajo condiciones húmedas, los objetos moldeados pueden

⁵³ Un ejemplo de ello es este modelo de radio conocido como *Fada Bullet* (Fig. VII.22), fabricado en Catalin y comercializado en los años 40. Se fabricó en diversos tonos, entre ellos, en blanco, azul o verde pálido (llamado por el fabricante 'Onyx'). En la actualidad, los colores han sufrido cambios drásticos: el blanco es ahora amarillento, el verde pálido es ahora ámbar y el azul se ha convertido en verde.

sufrir algún ataque superficial debido a la presencia de una carga nutriente empleada como carga (ej. serrín o pulpa celulósica) o como recubrimiento superficial.

Dado su carácter de resina termoestable, el *fenol-formaldehído* es resistente a la mayoría de químicos y no se ve afectado por los disolventes orgánicos ni el agua, de no ser por la mencionada presencia de cargas. Los pulimentos basados en ceras han sido ampliamente utilizados en el ámbito doméstico para la protección de objetos de *fenol-formaldehído* tales como en las carcasas de la radio o los artículos de fumador, al modo del tratamiento de los objetos de madera; hasta la fecha esta práctica no parece haber tenido consecuencias negativas para los objetos⁵⁴ (MORGAN, 1997: 26-27).

* * * * *

⁵⁴ Se ha sugerido que el pulimento de cera absorbe parte de la radiación UV, reduciendo así una posible decoloración. También sirve para minimizar los efectos de los cambios de humedad. Este tipo de recubrimientos se han empleado con el fin de devolver el brillo a las superficies deslustradas. A este respecto, ver MORGAN, 1991, pp. 26-7.

VII.3.3.B. AMINOPLASTOS

Los aminoplastos son materiales bastante estables en condiciones normales, por lo que no plantean especiales problemas de conservación. Su degradación se produce sólo en condiciones muy adversas; sin embargo habitualmente las piezas de urea/tiourea y melamina formaldehído se han sometido a este tipo de condiciones, dado que se han empleado para la fabricación de vajillas y otros elementos domésticos que deben soportar mucha manipulación. En este sentido, los aminoplastos se ven afectados por inmersiones prolongadas en agua, las cuales provocan la aparición de finas grietas normalmente orientadas en la dirección del fluido del proceso de moldeo (MORGAN, 1991: 27).

Tampoco la fotodegradación los afecta de modo significativo, si bien la luz intensa puede ocasionar una pérdida de brillo (SHASHOUA, 2008: 163) o inducir a los cambios de coloración (Fig. VII.23); en este sentido las resinas de *melamina* parecen ser las más resistentes a estos cambios.



FIG. VII.22. A LA DER.
AGRIETAMIENTO Y DECOLORACIÓN
DE UNA PANTALLA DE UREA-
TIOUREA FORMALDEHÍDO,
MIENTRAS QUE LA IZQ. MUESTRA
UN MEJOR ESTADO DE
CONSERVACIÓN.

Los materiales de *tiourea* son los más inestables del grupo de los aminoplastos, seguidos de la *urea formaldehído* (de estabilidad media) y la *melamina*, la más estable

de todas. El contacto con agua por encima de los 140°C causa su degradación⁵⁵, provocando deformaciones evidentes o agrietamientos (SHASHOUA, 2008: 163).

* * * * *

⁵⁵ Por ejemplo, en las vajillas fabricadas con este material este daño es evidente.

VII.3.3.C. POLI(METIL METACRILATO)

Los polímeros de *poli(metil metacrilato)*⁵⁶ (PMMA) poseen un buen comportamiento frente al envejecimiento en condiciones normales y tampoco son objeto de ataque biológico. Tan sólo si se formulan con sustancias colorantes pueden sufrir decoloración en condiciones de luz intensa, debido a la presencia de éstas. También, en casos extremos, se ha observado que la *fotoxidación* del PMMA provoca la aparición de productos hidrolizados observables por Espectroscopía FTIR, que se han identificado como grupos alcohólicos (LEMAIRE, 1993).

Sin embargo, uno de los factores más importantes a considerar en cuanto a su conservación es la acción de los disolventes, presentes en adhesivos y, en ocasiones, empleados para su limpieza; éstos pueden provocar la degradación del PMMA, causando fenómenos de microfisuración del plástico, como los observados en algunas obras de Naum Gabo⁵⁷ (ABEN, 1995). En ese sentido, algunos autores sugieren evitar de adhesivos comerciales específicos para la adhesión del PMMA⁵⁸, debido a que causan tensiones en este material y provocan su agrietamiento (SALE, 1995).

Este fenómeno, conocido como '*environmental stress cracking*' (ESC) es responsable de los agrietamientos y microfisuras de algunos polímeros termoplásticos, como es el caso del PMMA (WRIGHT, 1996: 101-106). Los efectos del ESC son muy evidentes: en el caso de producirse una microfisuración, se produce una alteración de la transparencia de la pieza (Fig. VII.23) y en el caso de los agrietamientos, puede conllevar la ruptura o pérdidas del material. El ESC se produce como consecuencia de la exposición directa del polímero a la acción de los disolventes y resulta más acusado si el polímero es sometido a una tensión física simultánea.

⁵⁶ Conocido habitualmente por sus denominaciones comerciales *Perspex* y *Plexiglas*.

⁵⁷ Un ejemplo de ello es la obra '*Linear Construction N.2*' de 1949 compuesta de planchas transparentes de *plexiglas* (PMMA) de 8 mm de grosor e hilo de poliamida (*nylon*). Esta obra se compone de varias láminas pegadas entre sí, probablemente unidas con adhesivos que curaban mediante evaporación del disolvente. Actualmente, la obra muestra una importante microfisuración del PMMA, posiblemente debida a la acción de los disolventes de estos adhesivos. Ver ABEN, 1995.

⁵⁸ Alternativamente, se ha sugerido el empleo del adhesivo termoestable HXTAL NYL-1, Norland OA65 y la mezcla 1:1 de Paraloid o Acryloid B-67 y Paraloid o Acryloid F-10. Ver SALE, 1995.

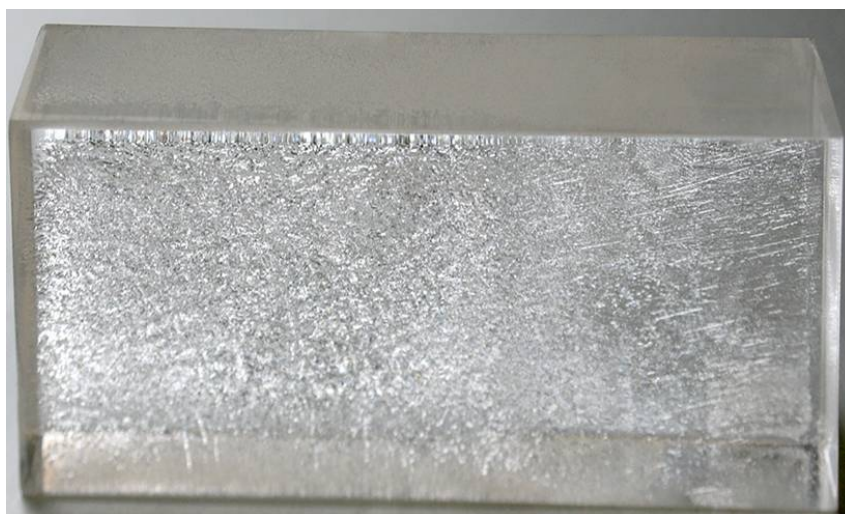


FIG. VII.23. MICROFISURAS EN EL PMMA PROVOCADAS POR EL LLAMADO
'ENVIRONMENTAL STRESS CRACKING'(ESC)

También, el PMMA presenta tendencia a adquirir fuerzas electrostáticas, por lo que se ensucia fácilmente por acumulación de polvo, hecho que complica su mantenimiento. Por tanto, una de las principales preocupaciones en el ámbito de la conservación preventiva de este plástico será su limpieza. Así, recientes investigaciones realizadas por Shashoua⁵⁹, todavía en curso, evalúan el empleo de diferentes medios mecánicos y químicos para limpiar las superficies de PMMA sin producir deterioros ni alteraciones. Hasta la fecha se ha determinado que el empleo de paños de microfibra resulta perjudicial para la superficie del PMMA, ya que provocan su abrasión. Se propone, alternativamente, la limpieza mediante tisú especial para lentes. En la actualidad se están evaluando otros agentes químicos de limpieza⁶⁰, si bien hasta la fecha ha quedado ha demostrado que disolventes como la acetona son responsables de la aparición del mencionado *ESC*.

* * * * *

⁵⁹ Conferencia impartida por Yvonne de Shashoua bajo el título 'The Price of Pristine PMMA' el 22 de Octubre de 2009 en el Congreso *The Conservation of Modern Materials in Applied Arts and Design* celebrado en The International Design Museum, Munich. Hasta la fecha, la ponencia no ha sido publicada.

⁶⁰ Tradicionalmente, Morgan proponía el empleo de *etanol* y *alcohol isopropílico* para la limpieza del PMMA. A este respecto, ver MORGAN, 1991, p.30.

VII.3.3.D. POLI(VINIL CLORURO)

Como ya se ha detallado en el capítulo VI, durante años el PVC no tuvo una amplia aplicación industrial como material de moldeo debido a que el punto de reblandecimiento necesario para su procesado (160°C) era muy cercano a la temperatura que provocaba su descomposición (180°C). Por tanto, se puede afirmar que el PVC es básicamente un polímero que debe su gran uso a la presencia de los aditivos, fundamentalmente de sustancias plastificantes. De este modo, su estabilidad también se ve fuertemente determinada por el tipo y cantidad de éstos.

Los procesos de degradación que afectan al PVCp están ligados principalmente a la pérdida de aditivos (fundamentalmente plastificantes), así como a procesos de *deshidrocloración*⁶¹ que alteran la cadena polimérica. Inicialmente, la pérdida de plastificantes generará superficies con gran adhesividad residual, aumentará la rigidez de la pieza y provocará deformaciones (Fig. VII.24). Una vez ha migrado, este plastificante puede evaporar lentamente o experimentar procesos de hidrólisis u oxidación.

FIG. VII.24. LA
MIGRACIÓN DE LOS
PLASTIFICANTES
(FTALATOS) PROVOCA
DEFORMACIONES EN EL
PVC PLASTIFICADO.



La migración de sustancias plastificantes al exterior de la pieza puede dar como resultado también la formación de cristales: así la migración de DEHP (*dietil-hexil-*

⁶¹ Los procesos de *deshidrocloración* habitualmente se inician con la ruptura de los enlaces C-Cl y dan como resultado final la formación de un sistema de *polienos* conjugados y la formación de *cloruro de hidrógeno*, que en presencia de humedad se convertirá en ácido clorhídrico (HCl). Este proceso autocatalítico tendrá también como resultado un cambio de coloración. La descripción pormenorizada de este proceso se ha reflejado en la Tesis Doctoral de Yvonne de Shashoua (SHASHOUA, 2001)

ftalato) empleado habitualmente para la plastificación del polímero, generará la formación de cristales de *ácido ftálico* (Fig. VII.25), los cuales pueden llegar a formar una capa blanquecina sobre la superficie (SHASHOUA, 2001: 34). En otras ocasiones se han identificado depósitos de *ácido esteárico* que pudieran haberse originado por la transformación de ésteres naturales y sintéticos empleados en la fabricación de PVCp hasta los años 70, o por el empleo del ácido esteárico como agente lubricante durante el proceso de moldeo (SHASHOUA, 2001: 40).

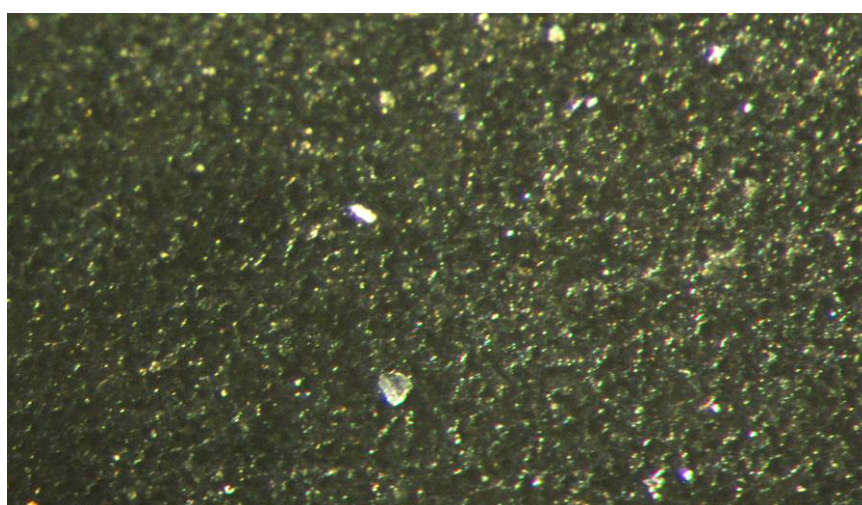


FIG. VII.25. CRISTALES DE ÁCIDO FTLÁLICO PROVOCADOS POR LA MIGRACIÓN DE PLASTIFICANTES (DEHP) EN EL PVC:

En la mayoría de los casos, la degradación del PVCp es muy evidente y afecta gravemente al aspecto de la pieza. Algunos de los efectos asociados a la degradación del PVCp y sus posibles causas se recogen en el siguiente cuadro:

CAUSAS	EFFECTOS
Migración de plastificantes	Depósitos pegajosos Deformaciones
Depósitos de cristales de ácidos correspondientes a la migración del plastificante empleado Depósitos de sales ácidas procedentes de otros aditivos	Eflorescencias
Pérdida de plastificantes	Aumento de rigidez
Procesos de deshidrocloración y generación de HCl que reacciona con partículas metálicas	Cambios de coloración

Otro caso curioso de degradación del PVC plastificado es el conocido como '*green ear syndrome*' o '*green ear disease*', proceso de degradación que sufren muchas de las muñecas *Barbie* con pendientes de cobre o aleaciones de este metal, que se comercializaron hace algunas décadas (las llamadas *barbie tipo 4*). En este proceso, el *cloruro de hidrógeno* generado por la degradación del polímero, provoca la corrosión de las piezas metálicas de cobre, de modo que se genera *cloruro de cobre*, el cual presenta una coloración verdosa (Fig. VII.26). En otros casos, estas manchas oscuras se distribuyen aleatoriamente por la totalidad de la pieza, lo que permite suponer que ciertas impurezas⁶² de este metal han podido quedar atrapadas durante el proceso de moldeo (Fig. VII.27).

FIG. VII.26. DETALLE DE UNA MUÑECA BARBIE AFECTADA POR EL "GREEN EAR SYNDROME"



FIG. VII.27. MANCHAS VERDOSAS DISTRIBUIDAS ALEATORIAMENTE EN UNA MUÑECA BARBIE

⁶² La aparición de estas manchas puede deberse presencia de impurezas metálicas, por ejemplo hierro, zinc y cobre. Un ejemplo de ello es el efecto del núcleo de cobre en los cables eléctricos recubiertos con PVC, que provoca la decoloración del PVC y una pérdida prematura de flexibilidad que hace que se rompa cuando se flexiona.

Debido a que el ‘*green ear syndrome*’ afecta muy negativamente al aspecto y cotización de algunas de las *Barbies* más antiguas, se han desarrollado multitud de sistemas de fácil aplicación para su eliminación y que son ampliamente utilizadas en el ámbito de los coleccionistas de este tipo de piezas. Así encontramos tratamientos con *Remove Zit* (producto comercializado específicamente para este fin en EEUU) y que, según su publicidad, presenta una formulación basada en “peróxidos orgánicos⁶³”. Otro producto empleado es el *TarneX*, el cual, por su contenido en cobre, provoca que se vuelva a generar el mismo proceso degradativo en el futuro. También es frecuente el uso del producto conocido como *Silver Gold Bad* (EEUU), para el que se propone un tratamiento por inmersión, o el *Clearasil*, producto antiacné de uso extendido, compuesto de *peróxido de benzoílo*. El resultado de estos tratamientos con peróxidos es el blanqueamiento de las zonas adyacentes, lo que genera en muchos casos daños irreversibles sobre la pieza. Hasta la fecha, no se ha desarrollado ningún tratamiento curativo para este tipo de deterioro, por lo que las estrategias más adecuadas se sitúan en el ámbito de la conservación preventiva.

Dado que los mecanismos de deterioro del PVC se producen en presencia de temperatura y de la luz, se ha propuesto la conservación de los objetos al abrigo de la luz y a bajas temperaturas, incluso también en congelador (-20°C) (SHASHOUA, 1999). Como en el caso del *nitrato* y el *acetato de celulosa*, resulta también adecuado el empleo de zeolitas⁶⁴ para la adsorción del componente ácido generado en la degradación (SHASHOUA, 1999).

Recientes investigaciones confirman que el mantener las piezas de PVC en condiciones de ventilación altas afecta negativamente a su estabilidad, al contrario de lo que suele suceder con la mayoría de los plásticos (SHASHOUA, 2003). En estas condiciones, la pérdida de plastificante es mayor, lo que causaría fenómenos de *deshidrocloración*, por lo que se recomienda almacenar las piezas en contenedores de cristal o bolsas de poliéster (SHASHOUA, 1999), pero nunca en las habituales bolsas de *polietileno*⁶⁵.

⁶³ A este respecto, ver http://www.twinpines.com/Catalog.html?VT=mLi_PFY.1KdyJLi_aQ2GcbzqDgtXiuKg_KQ4FRYdFKwff&Tmp_CategoryID=00002 [último acceso: 15 de Enero de 2010]

⁶⁴ De entre ellos, el comercializado como *Molecular sieve Type 4* parece resultar el más adecuado, ya que se trata de un material microporoso que adsorbe química o físicamente moléculas de forma selectiva.

⁶⁵ Nunca se deben emplear en su almacenaje bolsas de *polietileno*, ya que éste polímero es sensible a la presencia del DEHP. Recientes investigaciones afirman que la vida del PVC puede ser

Por último, es también necesario en este caso el considerar el grave efecto que, sobre las piezas adyacentes, podrían tener las emanaciones de productos ácidos generados en la degradación del PVC. En ese caso, se deberá aislar inmediatamente la pieza con el fin de evitar procesos de corrosión en objetos próximos.

* * * * *

multiplicarse por 10 si el objeto (a temperatura ambiente) en vez de ser almacenado en bolsas de *polietileno*, se mantiene en contenedores de cristal. A este respecto, ver SHASHOUA, 2006 [B].

CAPÍTULO VIII

LA IDENTIFICACIÓN DE LOS MATERIALES PLÁSTICOS

VIII.1. INTRODUCCIÓN

La correcta catalogación de los objetos patrimoniales exige su estudio previo y correcta identificación. Para lograr este objetivo, es necesario disponer del mayor número posible de datos relacionados con su: composición material, proceso de elaboración, autoría, datación, estado de conservación, etc. (CARRETERO: 2001). Con el fin de gestionar adecuadamente la información relacionada con su composición material, se han elaborados tesauros terminológicos que hacen posible la sistematización del vocabulario, conceptos, descripción y clasificación de los bienes culturales (KROUSTALLIS, 2008)

Puesto que los materiales plásticos están cada vez más presentes en la colecciones es necesario aplicar ciertos protocolos de trabajo que permitan abordar la problemática asociada a su correcta identificación y catalogación. Para ello se han desarrollado diferentes métodos de ensayo y técnicas de análisis que hacen posible establecer la naturaleza de la matriz polimérica y, en su caso, la composición de las cargas y aditivos utilizados en el procesado del polímero. A todo lo anterior hay que añadir la importante información que aporta el conocimiento de la historia de la tecnología y de la industria asociada a su producción.

Con respecto a la situación actual, conviene indicar que algunas denominaciones recogidas en la catalogación de objetos elaborados con materiales plásticos, deben ser tomadas con cautela. En la mayoría de casos, los materiales se encuentran catalogados bajo epígrafes tan generales como “resina sintética” o “acrílico”, empleado este último, normalmente, en referencia al PMMA. En otras ocasiones, el uso de una determinada denominación comercial, especialmente atribuida en origen a un cierto tipo de producto, se ha ido generalizando con el paso de los años, siendo aplicada en la actualidad a una gran cantidad de plásticos que realmente son diferentes¹.

Por otra parte, el uso novedoso de este tipo de materiales y el escaso conocimiento existente en cuanto a sus componentes y proceso de fabricación, a lo que hay que añadir los problemas asociados a su identificación, han sido responsables de que las primeras catalogaciones realizadas en multitud de museos de Arte

¹ Estas diferencias pueden tener relación con la matriz polimérica o con la naturaleza de los aditivos.

Contemporáneo tengan frecuentes errores. Este hecho ha quedado constatado en los resultados correspondientes al estudio llevado a cabo por Van Oosten (VAN OOSTEN, 2005: 160). En este trabajo se contrastan los datos de la catalogación de obras realizadas con materiales plásticos de algunos artistas (Marcel Brothaers, Tony Cragg, Christo, Mario Merz, Henk Peeters y Piero Gilardi) con los resultados obtenidos mediante su análisis por espectroscopía FTIR. En todos los casos existía, o bien una catalogación inicial insuficiente (por ejemplo, términos ambiguos como “*foam rubber*”, que no se refieren a un tipo específico de polímero²) o bien datos incorrectos; tal es el caso de una obra de Christo, supuestamente realizada con *polietileno*, y que los análisis efectuados por espectroscopia FTIR constataron que era en realidad *PVC*).

La identificación de los materiales plásticos no solo es necesaria para la catalogación de la pieza, sino que también es determinante para su adecuada conservación. Las razones fundamentales radican en que, tanto las condiciones de almacenaje como los tratamientos de conservación, deben ser establecidos en función de la composición del polímero y de los restantes componentes del plástico. Además, en el caso de materiales muy inestables, que en su descomposición generan compuestos contaminantes (ácidos, oxidantes, etc.), el disponer de esta información previa, evitará futuros daños sobre los objetos almacenados en su proximidad; tal es el caso, por ejemplo, del *nitrato de celulosa*, que debe ser separado de otros materiales durante su almacenaje; dado el carácter ácido y oxidante del dióxido de nitrógeno que acompaña a su descomposición supone un riesgo para la estabilidad de colorantes y pigmentos de objetos adyacentes, pudiendo provocar la corrosión de piezas metálicas (COXON, 1993: 396). Otro ejemplo de los riesgos que conlleva esta falta de información es el almacenaje combinado de negativos de *nitrato* y de *acetato de celulosa*, que inexorablemente tendrá graves consecuencias en la estabilidad de ambos materiales, por lo que necesariamente deben ser identificados y almacenados adecuadamente, y de forma aislada, en base a su naturaleza (KENEGHAN, 1998).

Como ya se ha indicado, la identificación y caracterización de los plásticos naturales, semi-sintéticos y sintéticos se logra, en general, mediante la combinación de diferentes técnicas o ensayos, a lo que hay que añadir la revisión de literatura especializada, relacionada con sus sistemas de producción y la evolución histórica de estos últimos. La dificultad de esta identificación se ve acrecentada por la gran

² El término ‘*foam rubber*’ se ha aplicado a materiales tan distintos como las *espumas de poliuretano* o el *poliestireno expandido*.

cantidad de aditivos, tales como cargas, plastificantes, estabilizantes y colorantes, que pueden modificar significativamente las características físico-químicas de estos materiales y proporcionar resultados equívocos o de difícil interpretación.

Al igual que en el caso de cualquier otro tipo de material, conviene comenzar su proceso de identificación realizando una acotación preliminar, es decir, limitando el abanico de posibles materiales plásticos a los que puede responder su composición. Esta primera aproximación se lleva a cabo mediante una exhaustiva inspección organoléptica; en esta etapa se observa detalladamente la apariencia del objeto, teniendo en cuenta factores como su color, opacidad o peso. Esta inspección previa es fundamental, ya que muchas de estas propiedades pueden estar asociadas a un tipo específico de material, o bien ser totalmente inviables en el caso de otros. Por ejemplo, si se trata de un plástico que presente un color muy vivo podremos descartar, a priori, que se trate de un material como el *bois durci*, que necesariamente presenta una coloración oscura, dada la presencia habitual de serrín de palisandro en su formulación. Asimismo, algunas resinas presentan cierta opacidad, bien sea por su propia naturaleza o porque requieren de la adición de cargas opacas para ser procesadas correctamente, por lo cual no pueden estar disponibles en versiones transparentes.

También resultan muy relevantes los datos aportados por la presencia de marcas asociadas al proceso de moldeo; así, por ejemplo, los plásticos moldeados por inyección suelen presentar una marca muy característica que corresponde al orificio de inyección de plástico en el interior del molde. La presencia de esta señal sobre la pieza limitará el abanico de posibles materiales a aquéllos que pueden ser moldeados mediante esta técnica, excluyendo, por tanto, a otros muchos plásticos que no presentan las propiedades necesarias para ser procesadas de este modo. Igualmente, el conocimiento de su fecha aproximada de manufactura o la presencia de posibles datos sobre la pieza (por ejemplo, números de patente de invención o de diseño) (GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, SAN ANDRÉS, 2005 [A] [B]) permitirán hacer una clasificación previa del material, facilitando de este modo la interpretación de otros ensayos o análisis.

Asimismo, hay que mencionar que ciertos plásticos se degradan de una manera muy peculiar, por lo que esta característica puede ayudar a la identificación del material en cuestión. Más adelante se verán algunos ejemplos muy obvios, como es el agrietamiento de los plásticos de *caseína*, las descohesiones y agrietamientos del

nitrato de celulosa o la decoloración de la *resina fenólica de moldeo* originada por la exposición de la pieza a unas condiciones de iluminación excesivas.

En la siguiente tabla (Tabla VIII.1) se resumen los diversos datos, ensayos y técnicas de análisis que contribuyen o posibilitan la identificación de estos materiales³:

TABLA VIII.1. PRINCIPALES TIPOS DE INFORMACIÓN, ENSAYOS Y TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADOS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE MATERIALES PLÁSTICOS

CONTEXTO HISTÓRICO	Datos históricos, fechas de catalogación o inventario, etc.
CARACTERÍSTICAS DE LA PIEZA	Color, opacidad Olor (mediante ligero frotado) Tipo de degradación Marcas del proceso de moldeo Marcas comerciales Marcas de patentes (de invención o de diseño)
ENSAYOS CON TOMA DE MUESTRA	Dureza Densidad relativa Ensayos a la llama Solubilidad Determinación del pH Ensayos con reactivos
TÉCNICAS ANALÍTICAS	Técnicas espectroscópicas (FTIR , Raman) Py-GC-MS Otras: DSC, TGA...

Hecha una acotación preliminar en base a las características de la pieza o su contexto histórico, se puede proceder a la realización de ensayos⁴ sencillos con toma

³ En la bibliografía específica (COXON, 1993: 397) quedan recogidos algunos parámetros de identificación que en la actualidad ya no se emplean (ej. sabor, capacidad de alargamiento) tanto por su imprecisión como por la posibilidad de provocar daños sobre la pieza. Las actuales técnicas instrumentales de análisis, mucho más desarrolladas y accesibles que hace unos años, permiten una identificación más fiable y segura.

⁴ En el caso de este tipo de ensayos también resulta conveniente trabajar con la referencia de plásticos “patrón” de composición conocida, al fin de detectar posibles errores en el desarrollo de la prueba. Ver RÉMILLARD, 2007, p.7.

de muestra o bien recurrir a la aplicación de determinadas técnicas analíticas, también con toma de muestra, que proporcionan datos de mayor fiabilidad que los primeros. Para la toma de muestra, tan sólo es necesario raspar con un bisturí en una parte no visible del objeto moldeado, hasta obtener una pequeña cantidad de polvo o viruta (aprox. 2mg en el caso de la realización de ensayos). En ocasiones, el propio comportamiento del material al raspado es indicativo del empleo de un tipo específico de polímero o carga.

Hay que señalar, sin embargo, que muchos de los ensayos que se pueden realizar (por ejemplo, ensayos de solubilidad o de densidad relativa) no son concluyentes en el caso de mezclas poliméricas complejas o copolímeros, ya que la presencia de varios componentes modificará estas propiedades con respecto a las que teóricamente debería presentar el homopolímero puro. A todo ello se suma el hecho de que algunas de estas pruebas requieren de valoraciones sensitivas (por ejemplo, el olor) por parte de la persona que lo realiza y que pueden ser, por tanto, subjetivas. Esta ambigüedad queda patente en la bibliografía específica que existe sobre este tipo de ensayos, en la que se utilizan calificativos muy diferentes ante una misma respuesta o propiedad del material.

Otro grupo de ensayos se basan en el estudio del comportamiento de una pequeña muestra al ser sometida a la acción de una llama. La respuesta ante la acción de esta fuente calorífica permite determinar ciertas características como son el pH de los vapores emitidos en su combustión, o el color de su propia llama cuando el material arde, ya que ambas están relacionadas con la composición del polímero. La respuesta de los polímeros frente a la acción del calor está muy relacionada con su estructura (termoplástica o termoestable) y su composición. Por esta razón, existe todo un protocolo de ensayos basados en el comportamiento de los materiales plásticos frente a la acción del calor, que aporta una serie de datos de interés de los que se pueden extraer ciertos datos relacionados con su composición química⁵.

En la actualidad, la mayoría de museos e instituciones responsables de la conservación y la restauración del patrimonio disponen o tienen acceso a laboratorios especializados en los que se pueden realizar los análisis necesarios para identificar los componentes materiales de los objetos patrimoniales. Por otra parte, las técnicas

⁵ A este respecto ver la tabla *Plastic materials-Identification Chart*, disponible online en http://www.texloc.com/closet/cl_plasticsid.html. [Último acceso: 2 de Enero de 2010]

analíticas actuales son cada vez más precisas, existiendo metodologías específicamente adaptadas al estudio de materiales artísticos. Estas circunstancias permiten que los resultados obtenidos con estas técnicas sean cada vez más precisos y fiables.

A lo largo de este capítulo se describirán los principales tipos de información, ensayos y técnicas analíticas empleadas en la identificación de plásticos. Además, algunos de ellos se pondrán en práctica para llevar a cabo la identificación de diversas piezas de diseño industrial⁶ y artes decorativas de los siglos XIX y XX.

* * * * *

⁶ La mayoría de las piezas estudiadas forman parte de la Colección Lessa, colección de gran relevancia que recoge valiosos objetos de diseño industrial y artes decorativas de los siglos XIX y XX, todos ellos fabricados en materiales plásticos.

VIII.2. ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA PIEZA:

VIII.2. 1. COLOR Y OPACIDAD

Algunos colores y acabados decorativos son muy característicos de un material en particular, por lo que pueden contribuir a su identificación. Tal es el caso de los acabados perlados de los *plásticos de caseína*, el moteado oscuro de la *baquelita*, la imitación del ámbar de las *resinas fenólicas* de moldeo y el moteado multicolor de la *urea formaldehído*. Sin embargo, por más que este tipo de acabados o colores puedan ser muy característicos de un tipo de material, esta asociación no es en sí misma concluyente ya que, en ocasiones, todos estos acabados fueron, a su vez, imitados empleando otros plásticos más baratos. No obstante, un examen detallado de la pieza puede revelar algunas ligeras diferencias; así, por ejemplo, ocurre con las imitaciones (conocidas como *Fakelite*⁷) de la valorada bisutería de *baquelita* del periodo de entreguerras, las cuales pueden distinguirse de la *baquelita* original atendiendo a su peso, brillo o a la presencia de marcas del procesado.

Asimismo, como se ha visto en capítulos precedentes, los primeros plásticos semi-sintéticos (*nitrato* y *acetato de celulosa*) se emplearon como sustitutos de materiales naturales más caros y escasos, tales como el marfil o el carey. Por ello, si tan sólo se tiene en cuenta su apariencia, resulta frecuente que algunos sean confundidos con los materiales naturales; ejemplo de ello son multitud de objetos de uso cotidiano, como las peinetas que imitaban los acabados del carey, pero que en realidad estaban fabricadas con *nitrato de celulosa* (GÓMEZ SÁNCHEZ et al.2009).

No todos los polímeros son capaces de producir plásticos en colores transparentes. Sin embargo, algunos materiales opacos resultan traslúcidos cuando son manufacturados en forma de lámina fina, tal y como ocurre con uno de los plásticos de moldeo más antiguos, el carey, o algunos de los más recientes *aminoplastos*.

De este modo, existen tres grupos de plásticos que, por distintas razones, no pueden ser completamente transparentes (MORGAN, 1991: 36). El primer grupo lo

⁷ El término '*Fakelite*', derivado de la combinación de los vocablos en inglés '*fake*' (falso) y '*bakelite*' (baquelita) aparece por primera vez en 1988 en el libro *The Bakelite Jewelry Book* (DAVIDOV, 1988). Aunque en este texto se empleaba para designar aquellas piezas de joyería modernas fabricadas con restos de stock antiguos de baquelita y que se hacían pasar por piezas de joyería *vintage*, en la actualidad se emplea de manera extensiva en referencia a cualquier plástico que se haga pasar por la baquelita original.

constituyen aquellos polímeros que presentan una naturaleza parcialmente cristalina; (ej. *gutapercha*, *polietileno*, *polipropileno*, *nylon*, *PTFE*). El segundo grupo está formado por aquéllos que endurecen mediante la adición de una segunda fase (ej. *poliestireno de alto impacto*⁸ o los *plásticos ABS*). Finalmente, se encuentran aquéllos materiales en cuya formulación se requiere siempre de la presencia de una carga; tal es el caso del polvo de moldeo de *fenol-formaldehído*⁹, los *aminoplastos*, el *caucho vulcanizado* o el *Bois Durci*.

Tal y como se aprecia en la Tabla 2, la completa transparencia de los plásticos no se llega a conseguir hasta la llegada de los primeros polímeros *semi-sintéticos*¹⁰. Tras los grandes avances logrados en las últimas décadas por la industria de este sector, se han incorporado a la lista de plásticos en versión transparente otros de excelentes propiedades, como por ejemplo el *policarbonato*.

Otras características propias de determinados materiales plásticos son responsables de la imposibilidad de su manufactura en determinados colores. Tal es el caso de las resinas *fenólicas* de moldeo por colada las cuales, debido a su gran tendencia a la decoloración, raramente fueron manufacturadas en color azul o blanco. Otro ejemplo es el polvo de moldeo de *fenol formaldehído*, que solo estuvo disponible en algunos colores oscuros; otro tanto ocurre con el *bois durci*, que presentaba como carga serrín de maderas oscuras (habitualmente, de palisandro).

Finalmente, hay que señalar que diversas fuentes bibliográficas (MORGAN, 1991: 36) señalan el brillo superficial de la pieza como una peculiaridad de determinados tipos de plástico (*PMMA*, *derivados celulósicos* o *plásticos de caseína*). Sin embargo, este parámetro no resulta fiable ya que el brillo está condicionado por factores como la presencia de cargas, el sistema de moldeo empleado o posibles procesos de pulido a los que se hubiera podido someter el objeto.

⁸ En la obtención del *poliestireno de alto impacto* se emplea el *polibutadieno*.

⁹ En ocasiones, pueden ser traslúcidos y moldeados por colada, en cuyo caso no requieren el empleo de cargas.

¹⁰ La llegada de los plásticos transparentes supuso toda una revolución en el terreno industrial, así como en el artístico, tal y como ha quedado constatado en capítulos precedentes.

TABLA VIII.2. OPACIDAD DE LOS PLÁSTICOS DE MOLDEO ESTUDIADOS

MATERIAL	TRANSPARENTE	TRASLÚCIDO	OPACO
Cuerno			X
Carey		X	X
Goma Laca			X
Caucho Natural		X	X
Gutapercha			X
Papel Maché			X
Bois Durci			X
Linóleo			X
Plást. Bituminosos			X
Caucho Vulcanizado			X
Nitrato de celulosa	X	X	X
Acetato de celulosa	X	X	X
Plásticos de caseína			X
Fenol formaldehído- (polvo de moldeo)			X
Fenol formaldehído (moldeo en colada)	X	X	X
Aminoplastos		X	X
PMMA	X	X	X
PVC	X	X	X
Poliestireno	X	X	X

* * * * *

VIII.2.2. OLOR

Tradicionalmente, uno de los métodos más sencillos para identificar los plásticos, ha sido a partir del olor característico que algunos emiten cuando son templados o sometidos a un ligero calentamiento. Este método presenta la ventaja de ser muy inmediato, sencillo y de no requerir la toma de muestra; sin embargo, resulta altamente impreciso, ya que depende de la valoración personal de quién lo realice¹¹.

Para obtener una correcta apreciación de esta cualidad, normalmente será necesario potenciar su olor; esto se consigue templando ligeramente la pieza mediante el frotado de su superficie (QUYE, WILLIAMSON, 1999: 121), sometiéndola a la acción del agua caliente¹² durante 30 segundos (SHASHOUA, 2008: 119) o manteniéndolo durante un cierto tiempo en un recipiente o bolsa de plástico inodora y sellada (MORGAN, 1991: 37-38). En la Tabla 3 se describe el olor que emiten algunos plásticos cuando su superficie se calienta mediante frotado (Tabla VIII.3).

Con el fin de evitar posibles errores, es necesario tener la seguridad de que el olor del plástico no ha sido contaminado o modificado debido a la presencia de otras sustancias procedentes de otros objetos con los que hubiera estado en contacto durante los largos periodos de almacenaje. También hay que tomar en consideración que el olor de la pieza puede estar afectado por restauraciones o reparaciones anteriores, (por ejemplo, por el olor de adhesivos) o tratamientos superficiales como el encerado, práctica muy frecuente en aquéllos plásticos que imitan a maderas nobles (ej. *bois durci*).

También resulta útil el estudio del olor desprendido por calentamiento de una pequeña muestra: este tipo de ensayo suele enmarcarse en el contexto de un estudio más amplio, en el que se valora la respuesta ante diferentes acciones combinadas o la apreciación de ciertas características, tales como: su flotabilidad, el olor emitido al contacto con una punta caliente (aprox. 260°C) o el color de su llama (Figs. VIII.1.A y 1.B).

¹¹ A modo de ejemplo cabe mencionar la identificación del olor emitido por los *plásticos de caseína*, definido con el impreciso apelativo de “olor a rancio” o el del *poliuretano*, calificado como “olor picante” (SHASHOUA, 2008: 119).

¹² Por ejemplo la de un grifo de agua caliente

TABLA VIII.3. OLOR DE DIVERSOS PLÁSTICOS MEDIANTE TEMPLADO (SHASHOUA, 2008: 119)

TIPO PLÁSTICO	OLOR MEDIANTE TEMPLADO A 50-60°C
PMMA	Dulce, afrutado
Caseína	Leche o pelo quemado
Acetato de celulosa	Vinagre, papel quemado
Nitrato de celulosa	Alcanfor
Melamina formaldehído	Pescado
Nylon	Pelo o lana quemados, apio
Fenol formaldehído	Jabón antiséptico
Poliéster	Mermelada frambuesa, canela, goma quemada
Polietileno	Cera, velas, parafina
Polipropileno	Cera, velas
Poliestireno	Estireno, acre
Poliuretano	Acre, olor picante, manzana podrida
PVC	Acre, clorado, aromático
PVCp	Dulce, coche nuevo
Silicona	Ninguno
Urea formaldehído	Formaldehído, líquido de conservación

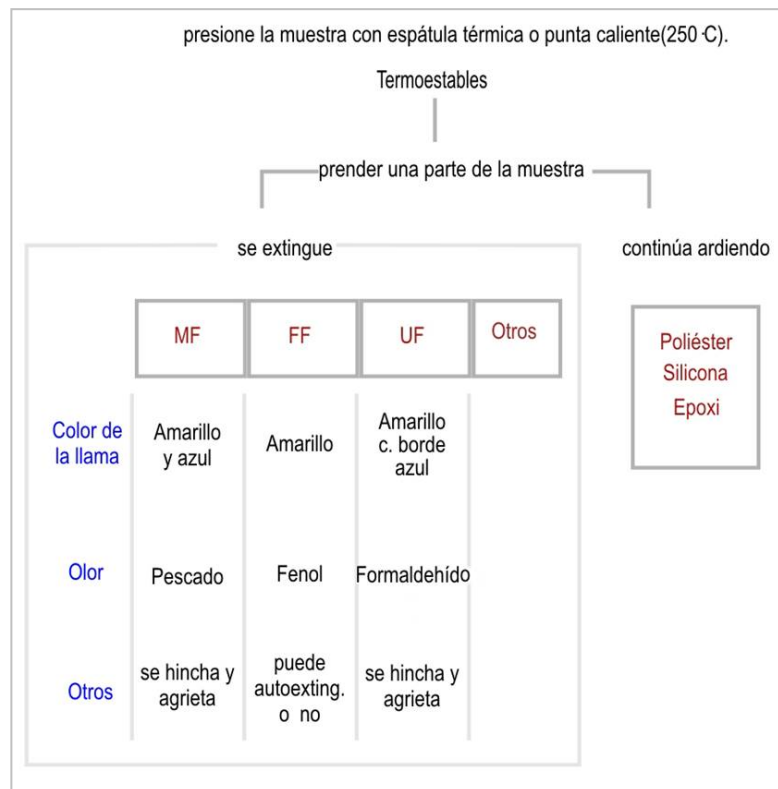


FIG. VIII.1A. SECUENCIA PARA LA IDENTIFICACIÓN DE ALGUNOS MATERIALES TERMOESTABLES MEDIANTE ACCIONES COMBINADAS (A PARTIR DE TEXLOC CLOSET, 1997)

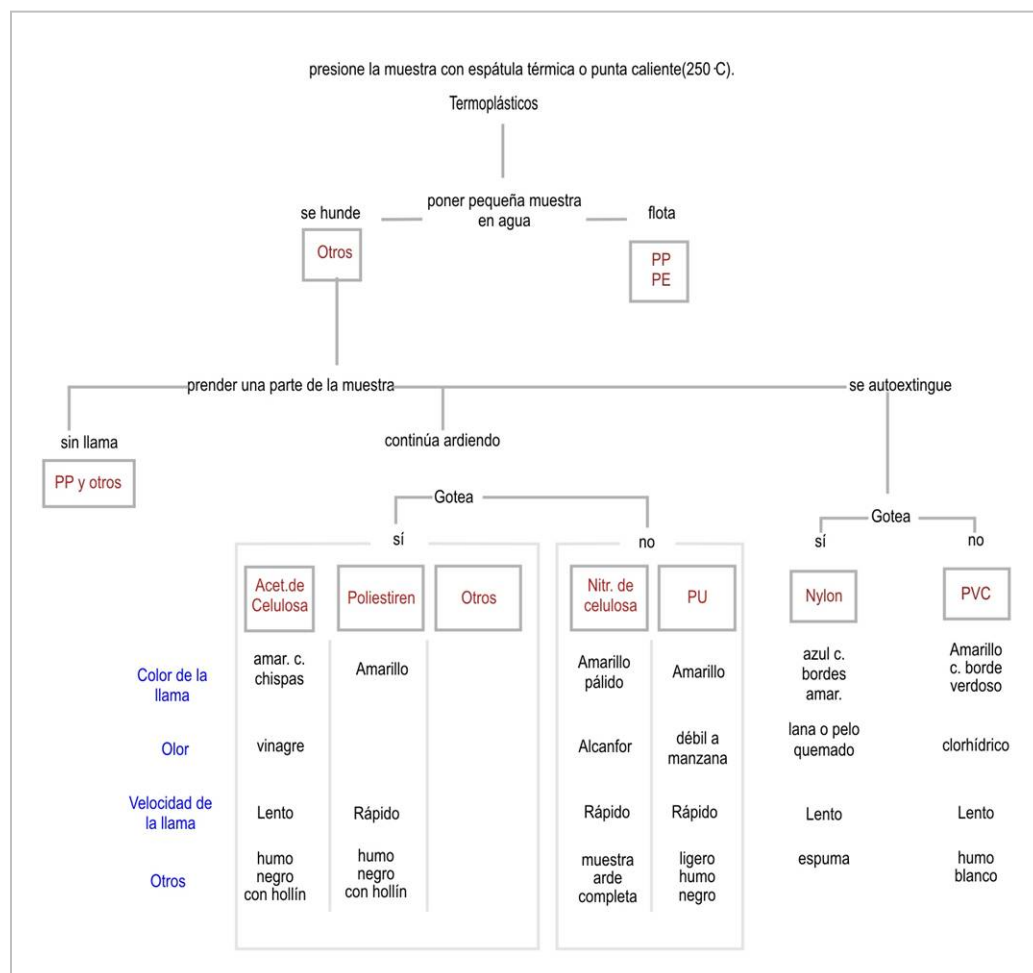


FIG. VIII.1.B. SECUENCIA PARA LA IDENTIFICACIÓN DE ALGUNOS MATERIALES TERMOPLÁSTICOS MEDIANTE ACCIONES COMBINADAS (A PARTIR DE TEXLOC CLOSET, 1997)

En parte de la bibliografía consultada se recomienda, como método de identificación, el test de la aguja caliente (CRADDOCK, 2009:452; CUMO, 1996: 159). En esta prueba una aguja caliente se pone en contacto con el objeto y se observan los efectos provocados sobre el material (si se genera algún olor característico, si funde el polímero, si desprende humo, etc.). Esto, inevitablemente, provoca una marca permanente sobre el objeto con su consiguiente devaluación (HESSE, 2007:153). Esta práctica también puede iniciar la degradación de algunos materiales, además de implicar un gran peligro en el caso de plásticos inflamables (ej. *nitrato de celulosa*), por lo que debe ser descartada en el ámbito de la identificación de piezas plásticas de interés cultural. Por ello, resulta más seguro extraer una pequeña muestra del material

y calentarla en un tubo¹³. En este caso, es necesario tomar ciertas precauciones al intentar percibir el olor del polímero en combustión ya que muchos de los gases emitidos por algunos plásticos son altamente tóxicos, tal es el caso de los emitidos por el PTFE (VERLEYE et al., 2001: 4).

También hay que tomar en consideración que algunos plásticos presentan gran cantidad de carga en su formulación, por lo que el olor generado en la combustión de ésta puede enmascarar el olor de la combustión del polímero; esto proporcionaría resultados equívocos en materiales como el *Bois Durci* y la pasta de moldeado de *shellac*. Ambos plásticos están formulados con un porcentaje elevado de serrín, lo que daría como resultado un olor a madera quemada muy similar en ambos, a pesar de las grandes diferencias en la naturaleza de su respectiva matriz polimérica.

* * * * *

¹³ En realidad, los resultados de las pruebas con aguja caliente no difieren demasiado de los que se pueden obtener mediante el frotado o templado de la pieza, el cual supone mucho menor riesgo a nivel de conservación. Así, en la bibliografía sobre las pruebas con aguja en caliente se coincide en el olor a alcanfor que desprende el *nitrato de celulosa*, el olor dulce o afrutado del PMMA, el olor a vinagre del *acetato de celulosa*, etc. (MORGAN, 1991:38). Por ello, resulta mucho más aconsejable la realización de la prueba mediante el frotado o templado de la pieza, por ser éste mucho más seguro.

VIII.2.3. TIPO DE DEGRADACIÓN

Como se ha visto en capítulos precedentes, existen algunos tipos de degradación que resultan muy característicos de cada tipo de plástico, particularidad que puede servir de indicio a la hora de acotar su identificación.

Sin duda, una de las degradaciones más características de los plásticos históricos es el agrietamiento o microfisura de las piezas de *nitrato de celulosa* (Fig. VIII.2), que se evidencia en las piezas transparentes con la aparición de pequeñas zonas blanquecinas (efecto óptico provocado por las microfisuras) que progresan rápidamente hasta la completa disgregación del material.



FIG. VIII.2 AGRIETAMIENTO CARACTERÍSTICO DE LA DEGRADACIÓN DEL NITRATO DE CELULOSA

Otro de los más característicos ejemplos de deterioro es la aparición de superficies pegajosas o depósitos superficiales, que habitualmente responden a un proceso de migración del plastificante. Por tanto, esta será una degradación habitual de aquéllos plásticos que presenten en su formulación una cantidad importante de este aditivo, como es el caso del *nitrato* y el *acetato de celulosa* o el *PVC* (Fig. VIII.3). Como ya se ha visto anteriormente, esta migración se aprecia como un depósito blanco en el *acetato de celulosa* o como un halo blanquecino en el *nitrato de celulosa* (QUYE,

WILLIAMSON, 1999:61). Este proceso también tiene otros graves efectos en la cohesión del material, por lo que habitualmente la pieza se vuelve quebradiza o su forma se distorsiona¹⁴.



FIG. VIII.3. APARICIÓN DE SUPERFICIES PEGAJOSAS Y EFLORESCENCIAS POR LA MIGRACIÓN DE PLASTIFICANTES EN EL PVC.

En el caso de los *plásticos de caseína*, también resulta muy representativa la aparición de agrietamientos en la superficie. Este efecto está provocado por la cíclica absorción y pérdida de humedad, ya que éste plástico, a diferencia de la mayoría, presenta un comportamiento higroscópico y es, por tanto, muy sensible a los efectos de los cambios de humedad (Fig. VIII.4).



FIG. VIII.4. SUPERFICIE DE UN PLÁSTICO DE CASEÍNA QUE MUESTRA UN CARACTERÍSTICO AGRIETAMIENTO POR EFECTO DE LA HUMEDAD.



¹⁴ Este tipo de degradaciones han sido comentadas e ilustradas en el Capítulo VII.

Por último, recordar el efecto que la luz ejerce sobre ciertas resinas fenólicas y que puede provocar su decoloración¹⁵.

* * * * *

¹⁵ A este respecto, véase Capítulo VII.

VIII.2.4. MARCAS DEL PROCESO DE MOLDEO

Otro de los parámetros que pueden contribuir a la identificación de las materias plásticas es el conocimiento de su método de moldeo o procesado. Esto se debe a que, como se ha visto anteriormente, no todos los materiales plásticos presentan las propiedades adecuadas para poder ser procesados con cualquier tipo de moldeo, por lo que el abanico de posibilidades puede acotarse. En ocasiones, el sistema de moldeo empleado puede determinarse gracias a las marcas producidas sobre la pieza final; así, en algunos objetos de plástico aparecen juntas de unión, marcas del orificio de inyección del prepolímero o polímero, etc.

De este modo, en el caso de materiales moldeados por compresión es posible apreciar, en ocasiones, la línea que separa ambas partes del molde (BHOWMICK, 1994: 701-702; BERINS, 1991: 186). No obstante, hay que señalar que esta línea suele ser considerada como un defecto del proceso de moldeo, por lo que frecuentemente se elimina (por ejemplo, mediante lijado) antes de que el objeto sea comercializado (QUYE; WILLIAMSON: 1999:64). Sin embargo, la presencia de ciertas líneas sobre la superficie del objeto no debe confundirse con otra marca que presentan las piezas huecas termoformadas. Así, por ejemplo, en la obtención de objetos de *nitrato de celulosa* huecos, se termomoldeaban las láminas de material previamente procesado, uniéndose posteriormente las piezas entre sí. Estas líneas de unión existentes entre las diversas láminas termoformadas se detectan fácilmente en el objeto final (Fig. VIII.5). Un dato relevante para diferenciar ambas marcas es que moldeo por compresión produce objetos macizos, mientras que el resultado de la unión de piezas termoformadas a partir de láminas es un objeto hueco, lo que posibilita que ambas marcas puedan ser diferenciadas con claridad.

FIG. VIII.5. JUNTA
APRECIABLE EN UN
JUGUETE HUECO
TERMOFORMADO DE
NITRATO DE
CELULOSA, C. 1913.
CORTESÍA GERSON
LESSA.



También resulta identificable el moldeo de algunos plásticos mediante extrusión; este proceso se evidencia en forma de marcas paralelas longitudinales que aparecen en la dirección de la extrusión (QUYE; WILLIAMSON: 1999:64). Otro efecto similar es el de los plásticos moldeados por colada; en este caso el proceso de moldeo puede dar como resultado la aparición de “aguadas” que siguen la dirección del fluido en el proceso de colado; este efecto es mayor cuanto menor es la homogeneidad inicial en la mezcla polimérica, lo que habitualmente se ha aprovechado con fines decorativos, imitando, por ejemplo, superficies de mármol. Este tipo de acabados son muy frecuentes en una de las resinas de *fenol formaldehído* más exitosas de la década de 1940 denominada *Catalin* (Fig. VIII.6).



FIG. VIII.6. DETALLE DEL EFECTO DECORATIVO
CARACTERÍSTICO DE LA COLADA DE FENOL-
FORMALDEHÍDO. CORTESÍA GERSON LESSA

Otro sistema de moldeo distintivo y frecuente en la manufactura del *nitrato de celulosa* era la manufactura en hojas finas que se cortaban a partir del material obtenido en bloque; el empleo de este tipo de procesamiento generaba la aparición de ciertas líneas paralelas en la superficie por efecto de las cuchillas con las que se realizaba el corte (Fig. VIII.7)



FIG. VIII.7. MARCAS SUPERFICIALES
PRODUCIDAS POR EL CORTE MEDIANTE
CUCHILLA EMPLEADO EN EL PROCESADO
DEL NITRATO DE CELULOSA

TABLA VIII.4. PRINCIPALES PROCESOS DE MOLDEO EMPLEADOS EN LA PRODUCCIÓN DE PLÁSTICOS

PROCESO DE MOLDEO	PLÁSTICO
MOLDEO POR COLADA	Plásticos de caseína Nitrato celulosa Caucho vulcanizado (ya tratado en vulcanizadota) FF (resina fenólica para colada) PMMA Resina poliéster Espuma de poliuretano
MOLDEO POR COMPRESIÓN	Cuerno Goma Laca Bois Durci Plásticos bituminosos Caucho vulcanizado Acetato de celulosa (polvo de moldeo) Fenol formaldehído (polvo de moldeo) Aminoplastos
MOLDEO POR INYECCIÓN	Nitrato de celulosa Acetato de celulosa Fenol formaldehído Aminoplastos PMMA PVC plastificado Poliestireno
EXTRUSIÓN	Gutapercha Caucho vulcanizado Nitrato celulosa (fibras) Acetato de celulosa (fibras) PVC PMMA Poliestireno
MOLDEO POR SOPLADO	Caucho vulcanizado Gutapercha Nitrato de celulosa Acetato de celulosa PVC plastificado Caseína
MANUFACTURA MECÁNICA A PARTIR DE MATERIAL PREVIAMENTE PROCESADO	Plásticos de caseína Caucho vulcanizado FF (Resina fenólica para colada) PMMA
CALANDRADO	Acetato de celulosa PVC

En la Tabla VIII.4 se recogen los diferentes procesos empleados en el moldeo de los materiales plásticos hasta la II Guerra Mundial. La información que contiene

puede resultar de gran ayuda a la hora de acotar la identificación del plástico, siempre que se conozca o pueda deducirse el proceso de moldeo empleado en su manufactura.

* * * * *

VIII.2.5. MARCAS COMERCIALES O DE PATENTE

Muchas piezas fabricadas en materiales plásticos presentan en una zona discreta (por ej. en la base o en el reverso), la marca del nombre comercial¹⁶ de la formulación polimérica. La presencia de estas inscripciones sobre la pieza es más frecuente en el caso de plásticos muy valorados como el *Bois Durci* (Fig. VIII.8) o en el caso de algunas de las denominaciones comerciales que adquirieron gran fama en su época; tal es el caso de la marca *Melaware* (empleada en la fabricación de vajillas de *melamina-formaldehído*), *Xylonite*, *Yvoride* o *Pyralin* (todas ellas, denominaciones comerciales de plásticos de *nitrato de celulosa*) o *Bandalasta* (Fig. VIII.9), marca comercial del polímero de *urea-tiourea formaldehído*.

FIG. VIII.8. MARCA 'BOIS DURCI' PRESENTE EN UNA PIEZA MOLDEADA CON ESTE MATERIAL.



FIG. VIII.9. MARCA 'BANDALASTA-WARE', C. 1926, BROOKES&ADAMS CO. CORTESÍA SCIENCE MUSEUM, LONDRES.



¹⁶ Este tipo de marcas se registran por primera vez en Gran Bretaña en 1877. Ver QUYE; WILLIAMSON, 1999, pp. 58.

En ocasiones estas marcas o inscripciones son muy completas, conteniendo datos como el país de origen o la fecha. Sin embargo, la presencia de una fecha puede dar origen a confusión, ya que no siempre se corresponde con la de fabricación del objeto; así ocurre en algunas piezas de la marca *Thermos* (Fig. VIII.10) en las que aparece inscrito el año 1925; en este caso ésta no corresponde a su fabricación, sino a la fecha de establecimiento de la compañía (QUYE; WILLIAMSON, 1999: 56).



FIG. VIII.10. MARCA COMERCIAL SOBRE LA BASE DE UNA PIEZA DE MATERIAL PLÁSTICO. CORTESÍA COLIN WILLIAMSON.

A continuación se muestran algunas de las marcas más conocidas empleadas en la comercialización de plásticos históricos de moldeo (Fig. VIII.11).



FIG. VIII.10.DIVERSAS MARCAS EMPLEADAS EN LA COMERCIALIZACIÓN DE MATERIALES PLÁSTICOS DE MOLDEO. CORTESÍA PLASTICS HISTORICAL SOCIETY.

Hay que señalar, sin embargo, que el empleo de algunas de estas denominaciones comerciales resultó en ocasiones tan exitoso, que se mantuvo en el tiempo a pesar de que se modificara la composición polimérica del material de moldeo. Esta circunstancia debe ser tenida en cuenta con el fin de evitar posibles errores en la identificación. Este es el caso de la denominación comercial ‘Baquelita’, aplicada en principio al polímero *fenol-formaldehído*, pero que en la actualidad se emplea en referencia a polímeros tan diferentes como el *polietileno*, el *polipropileno*, el *poliestireno* o el copolímero de *acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)* (COXON, 1993: 398).

También, tal y como ya se ha visto en capítulos precedentes, el estudio de las marcas de patente presentes en la pieza, bien sean de invención o de diseño, permite extraer datos relevantes que sirven de ayuda para su identificación material (GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA; SAN ANDRÉS MOYA, 2005 [A]). En ocasiones, algunos objetos moldeados en plástico presentan en una zona discreta de la pieza esta marca de patente; en estos casos, el estudio de la misma puede proporcionarnos datos históricos de la pieza y, fundamentalmente, del material con el que ha sido manufacturado.

La aparición de la fecha de patente sobre un objeto indica la fecha en la que fue registrada; ésta no se corresponde necesariamente con la de su primera producción industrial, que normalmente es posterior¹⁷. Por tanto, la fecha de patente ayuda a situar el objeto en un contexto cronológico y, con ligeras salvedades, nos informa de la fecha antes de la cual no ha podido ser manufacturado (WOHLER, 1998). Numerosos objetos plásticos muestran una inscripción relacionada con su fecha de patente (Fig. VIII.11), a partir de la cual es posible hacer una primera aproximación para su datación (GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA; SAN ANDRÉS, 2005[B]). Con esta finalidad, se pueden consultar las pertinentes tablas año/número de patente que proporcionan las correspondientes oficinas de cada país¹⁸. No obstante, y debido a la posibilidad de confusión en la inscripción encontrada, sería aconsejable verificar este dato consultando la patente original y comprobar, de este modo, el contenido de la misma.

¹⁷ Como se ha detallado en el Capítulo III, existen casos excepcionales en los que la fabricación es anterior a su fecha de patente (por ejemplo, polímeros empleados con fines militares). A este respecto, ver VAN DULKEN, 1999, p.39.

¹⁸ Por ejemplo la tabla de año/número de patente norteamericana está disponible online a través de la oficina de patentes y marcas estadounidense, <http://www.uspto.gov/patents/process/search/filingyr.jsp> [última consulta: 7 de octubre de 2009].

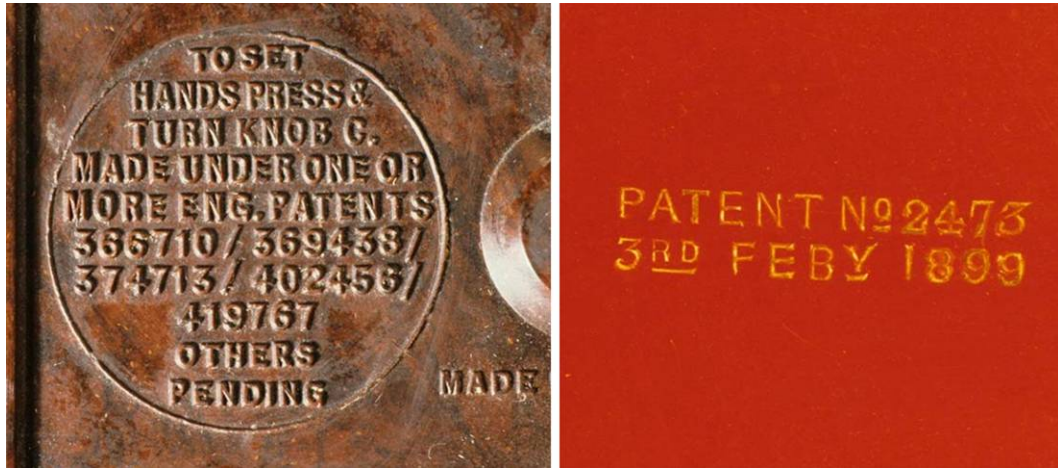


FIG. VIII.11. MARCAS DE PATENTES PRESENTES SOBRE PIEZAS DE PLÁSTICO. CORTESÍA COLIN WILLIAMSON.

Otro dato relevante que puede deducirse a partir del conocimiento del número de una patente y de su fecha probable de invención es su nacionalidad, ya que las numeraciones varían de unos países a otros en función de las fechas¹⁹.

* * * * *

¹⁹ Como se ha visto en el Capítulo III, una numeración en torno a 100,001 será atribuible a distintos países según su fecha de datación; por ejemplo, correspondería a Estados Unidos si fuera un objeto con fecha aproximada a 1870, a Inglaterra si su fecha fuera 1916, Francia en el caso del año 1873 o Alemania si se hubiera producido en 1898.

VIII.3. ENSAYOS CON TOMA DE MUESTRA

VIII.3. 1. DUREZA

Habitualmente se considera la dureza como una de las propiedades físicas más características de algunos plásticos, por lo que puede contribuir a la identificación del polímero. Es posible realizar una primera valoración empleando métodos muy sencillos como, por ejemplo, presionando con la uña; así, materiales como el *polietileno*, *polipropileno*, el *PVC plastificado* o el *poliuretano* quedarán marcados ante una simple presión (SHASHOUA, 2008:122). Sin embargo este tipo de pruebas no resultan muy fiables, por lo que es recomendable realizar otro tipo de ensayos más precisos.

Uno de ellos es el ensayo de dureza Barcol²⁰ que se emplea para medir la dureza de los plásticos, bien sean reforzados o no²¹. En él se mide la resistencia que ofrece la superficie del material ensayado a la penetración de una punta de acero sometida a una carga constante y uniforme. La acción de esta punta provocará la formación de una hendidura, cuya profundidad es relacionada automáticamente con la dureza del material, proporcionando un valor absoluto de la misma. El intervalo de los valores obtenidos está comprendido entre 0 y 100. El número más alto está asociado a una mayor dureza.

Lógicamente, los resultados obtenidos van a depender de diferentes factores: naturaleza química y estructura del polímero, naturaleza y dosificación de los restantes componentes de la formulación del plástico y carácter isótropo o anisótropo del material ensayado (Tabla VIII.5). Por esta razón no es fácil establecer una relación directa entre los valores obtenidos y la naturaleza de la matriz polimérica del plástico. Por ejemplo, en aquellos plásticos que contienen una proporción importante de plastificante, tales como el *nitrato de celulosa*, el *acetato de celulosa* y el *PVC*, los valores de dureza Barcol variarán en función de la naturaleza y cantidad de plastificante. También es conveniente señalar que algunos materiales higroscópicos (por ej. los plásticos de *caseína*) presentan valores distintos de dureza, según su

²⁰ Los ensayos de dureza Barcol aplicados a materiales plásticos rígidos se aplican siguiendo la norma ASTM D2583- *Standard Test Method for Indentation Hardness of Rigid Plastics by Means of a Barcol Impressor*, del año 2007.

²¹ Para la obtención de las medidas, es frecuente la utilización el medidor de dureza Barcol 935, probablemente el más útil de los medidores de dureza para plásticos. Ver MORGAN, 1991, p.39.

contenido de humedad²². Hay que señalar que la dureza de los materiales plásticos puede también verse afectada por factores como la degradación del propio polímero o la migración de sustancias plastificantes (QUYE; WILLIAMSON, 1999: 65). Por último, en el caso de materiales anisótropos, los resultados obtenidos variarán significativamente según la dirección en la que se realice el ensayo (SHAH, 2007: 89-99).

TABLA VIII.5. PRINCIPALES FACTORES QUE INFLUYEN EN LOS VALORES DE DUREZA BARCOL DE LOS PLÁSTICOS.

COMPONENTES DE LA FORMULACIÓN	Matriz polimérica (composición del polímero, tamaño molecular, grado de cristalinidad, grado de entrecruzamiento, etc.)	
	Presencia de ciertos componentes en la formulación del plástico	Plastificantes
		Cargas
		Otros aditivos (espumantes, etc.)
	Absorción de humedad o gases (disolventes, etc.)	
DIRECCIÓN DE REALIZACIÓN DEL ENSAYO	Degradación del material	
	Carácter anisotrópico del material	

En la Tabla VIII.6 se muestran los valores de dureza Barcol de los principales plásticos. Los plásticos con valores de dureza Barcol superiores a 90 se clasifican como rígidos, aquéllos con valores comprendidos entre 70 y 90 como semi-rígidos (o resistentes) y, por último, los que presentan valores inferiores a 50 entrarían dentro de la categoría de flexibles (MORGAN, 1991: 40-41).

²² La dureza de los plásticos de caseína disminuye al aumentar su contenido de humedad.

TABLA VIII.6. VALORES DE DUREZA BARCOL DE LOS PRINCIPALES PLÁSTICOS (SEGÚN MORGAN, 1991:40-41)

MATERIAL:	VALOR DE DUREZA BARCOL:
Melamina formaldehído	98
Urea formaldehído	97
Fenol formaldehído (con carga de serrín)	95
Plásticos de moldeo en frío	95
Bois Durci	92
PMMA	90
Poliformaldehído	83
Poliestireno	82
Caseína	80
Caucho endurecido	75
Nitrato de celulosa	70
Acetato de celulosa	65
ABS	65
Polipropileno	65
PTFE (<i>teflón</i>)	15

* * * * *

VIII.3. 2. DENSIDAD RELATIVA

La densidad relativa (también llamada densidad específica) se define como el cociente entre la densidad de una sustancia y la densidad del agua. Por tanto, no tiene unidades y puesto que la densidad del agua a la temperatura de 4°C es igual a la unidad (1g/cm^3), la densidad relativa coincide numéricamente con la densidad de la sustancia expresada en g/cm^3 (SAN ANDRÉS, DE LA VIÑA, 2004: 281).

El valor de esta propiedad, considerado de forma aislada; no es suficiente para identificar materiales plásticos, no obstante se emplea frecuentemente como ensayo complementario debido a su sencillez. Uno de los sistemas más simples consiste en observar si la muestra de plástico flota o se hunde en un líquido determinado que se toma como referencia. Este puede ser agua²³, metanol, o una disolución saturada salina (p. ejemplo de *cloruro de sodio*, *cloruro de magnesio*, *cloruro de calcio*, *cloruro de zinc*), todas ellas con densidades conocidas (Tabla VIII.7).

TABLA VIII.7. VALORES DE DENSIDAD RELATIVA DE DISTINTOS DISOLVENTES Y DISOLUCIONES.

(A PARTIR DE REMILLARD, 2007:24 Y BRAUN, 1999:37)

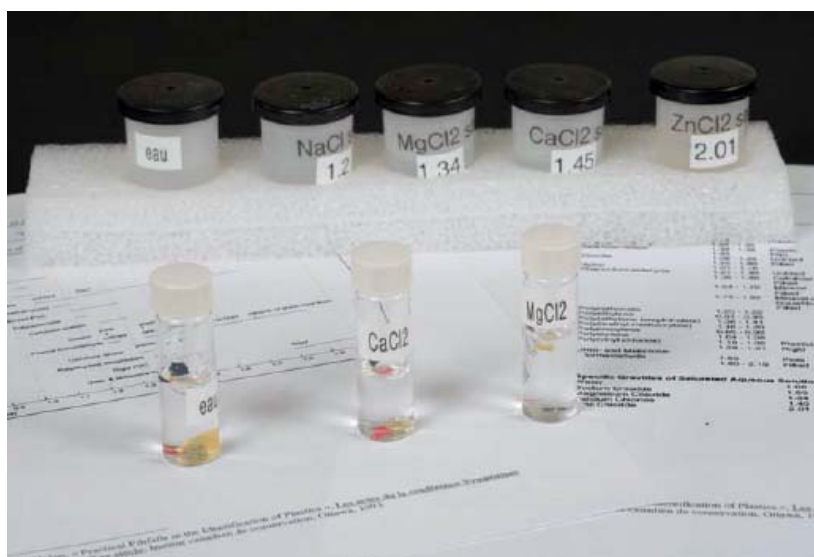
LÍQUIDO DE REFERENCIA / DISOLUCIÓN SATURADA SALINA	DENSIDAD RELATIVA	CONDICIONES
Metanol	0,76	a 20°C
Agua	1,00	a 20°C
Cloruro de sodio	1,20	35,9g/100 ml. a 25°C
Cloruro de magnesio	1,26	54,2g/100 ml. a 25°C
Cloruro de calcio	1,45	74,5g/100 ml. a 25°C
Cloruro de Zinc	1,89	432g/100 ml. a 25°C

Si la muestra flota, la densidad del plástico es menor que la del disolvente o disolución, tomado como referencia, mientras que si se hunde es superior (Fig. VIII.12). Los resultados obtenidos tras los ensayos con los diferentes disolventes o disoluciones, se pueden comparar con las tablas de valores de densidad de los plásticos

²³ Coxon menciona que al realizar el ensayo con agua se deben añadir unas gotas de detergente con el fin de eliminar la tensión superficial. A este respecto, ver COXON, 1993, p.398.

(Tabla VIII.8), estableciendo una posible correspondencia. Los intervalos de valores de densidad relativa de los diferentes plásticos, obtenidos mediante este sistema, se muestran en el diagrama propuesto por Coxon (1993) y revisado por Rémillard (2007) (Fig. VIII.13).

FIG. VIII.12.
ENSAYO DE
DENSIDAD RELATIVA
EN PLÁSTICOS.
CORTESÍA F.
REMILLARD (CCQ)



Al realizar este tipo de ensayo, se debe tener en cuenta que la densidad relativa del plástico necesariamente no siempre coincide con la del polímero. Como se muestra en la Tabla VIII.8 y la Fig. VIII.13, su valor dependerá de la presencia de cargas, así como de su naturaleza y proporción.

Asimismo, cuando se trata de un material espumado, el valor resultante siempre será inferior al que corresponde al mismo polímero en versión compacta (BRAUN, 1999: 37). Otros factores como la presencia de cargas absorbentes (ej. pulpa de papel) pueden también afectar a la flotabilidad del plástico (SHASHOUA, 2008:122). De igual modo, se debe tener en cuenta que no se pueden emplear disolventes que disuelvan o hinchen la muestra²⁴; asimismo, hay que controlar la aparición de burbujas de aire en la muestra, puesto que afectarán a su comportamiento (BRAUN, 1999: 35).

²⁴ Hay que tener en cuenta que el metanol puede disolver total o parcialmente algunos polímeros; tal es el caso del *poli(acetato de vinilo)* (BRAUN, 1999:31). En tal caso, no se puede emplear este tipo de ensayo.

TABLA VIII.8. VALORES DE DENSIDAD RELATIVA DE DISTINTOS PLÁSTICOS

POLÍMERO	VARIEDAD	DENSIDAD RELATIVA
Plásticos de Caseína	Pura	1,04-1,10
	Plastificada	1,35
Acetato de celulosa		1,25-1,35
Nitrato de celulosa	Plástico de moldeo	1,34-1,38
	Film	1,45
Caucho vulcanizado (ebonita)	Sin carga	1,08-1,25
	Con carga	1,25-1,80
Poliámidas (Nylon)		1,01-1,16
Fenol Formaldehído	Sin carga	1,27-1,30
	Con cargas celulósicas	1,36-1,46
	Con cargas minerales	1,54-1,75
PMMA		1,16-1,20
Poliestireno		1,04-1,08
PVC	Plastificado	1,19-1,35
	Sin Plastificar	1,38-1,41
Urea y melamina formaldehído	Puros	1,50
	Con cargas	1,80-2,10

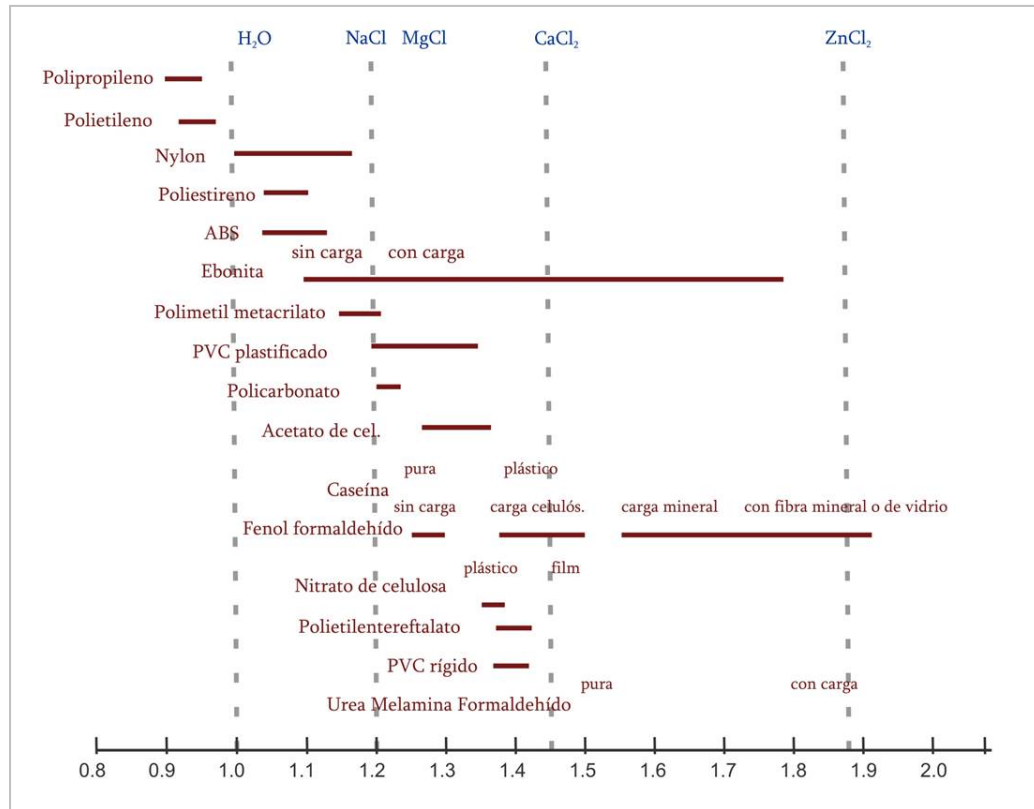


FIG. VIII.13. DENSIDAD RELATIVA DE DIFERENTES PLÁSTICOS TOMANDO COMO REFERENCIA DISOLVENTES Y DISOLUCIONES SALINAS SATURADAS
[CONFECCIONADA POR COXON (1993) Y REVISADA POR RÉMILLARD (2007: 25)]

* * * * *

VIII.3.3. ENSAYOS DE SOLUBILIDAD

Los materiales plásticos también pueden ser identificados según su solubilidad, propiedad que depende tanto de su estructura química como del tamaño de sus moléculas (BRAUN, 1999: 33).

Para realizar este test, se introduce aproximadamente 0,1g de muestra en un tubo de ensayo que contiene un cierto volumen del disolvente seleccionado; según los autores consultados, este volumen varía entre 3 ml. (VERLEVE et al., 2001: 3) y 10 ml (BRAUN, 1999:30). A continuación, para facilitar el proceso de disolución, se agita el tubo y se calienta ligeramente mediante leve contacto con el calor de una llama (por ejemplo, de un mechero Bunsen). En todo caso, es necesario tener en cuenta la posible inflamabilidad del disolvente. Los resultados obtenidos se interpretan tomando como referencia las tablas de solubilidad de los polímeros (Tabla VIII.9).

TABLA VIII.9. SOLUBILIDAD DE VARIOS POLÍMEROS EN DIFERENTES DISOLVENTES ORGÁNICOS²⁵.

POLÍMERO	DISOLVENTE
Nitrato de celulosa	Cetonas, ésteres, cloroformo, tetrahidrofurano, dimetil formamida
Diacetato de celulosa	Acetona, Tetrahidrofurano
Triacetato de celulosa	Acetona, cloruro de metileno, cloroformo, dioxano, tetrahidrofurano
Poliamidas	Ácido fórmico, ácido sulfúrico conc. dimetil formamida, M-Cresol
PVC	Cloroformo, tetrahidrofurano, diclohexanona, dimetil formamida
PMMA/ poliacrilatos	Cloroformo, acetona, etil acetato, tetrahidrofurano, tolueno, xileno
Poli(acetato de vinilo)	Cloroformo, metanol, acetona, acetato de butilo
Poliestireno	Tolueno, cloroformo, ciclohexanona, acetato de butilo, disulfuro de carbono, tetrahidrofurano

Los test de solubilidad pueden realizarse aisladamente o bien como parte de una secuencia de ensayos; en este sentido el esquema propuesto por Briston (recogido en COXON, 1993: 405) resulta de un gran interés (Fig. VIII.14).

²⁵ Tabla confeccionada a partir de los datos de BRAUN, 1999:31-33, REILLY, 1991 y SHASHOUA, 2008:129.

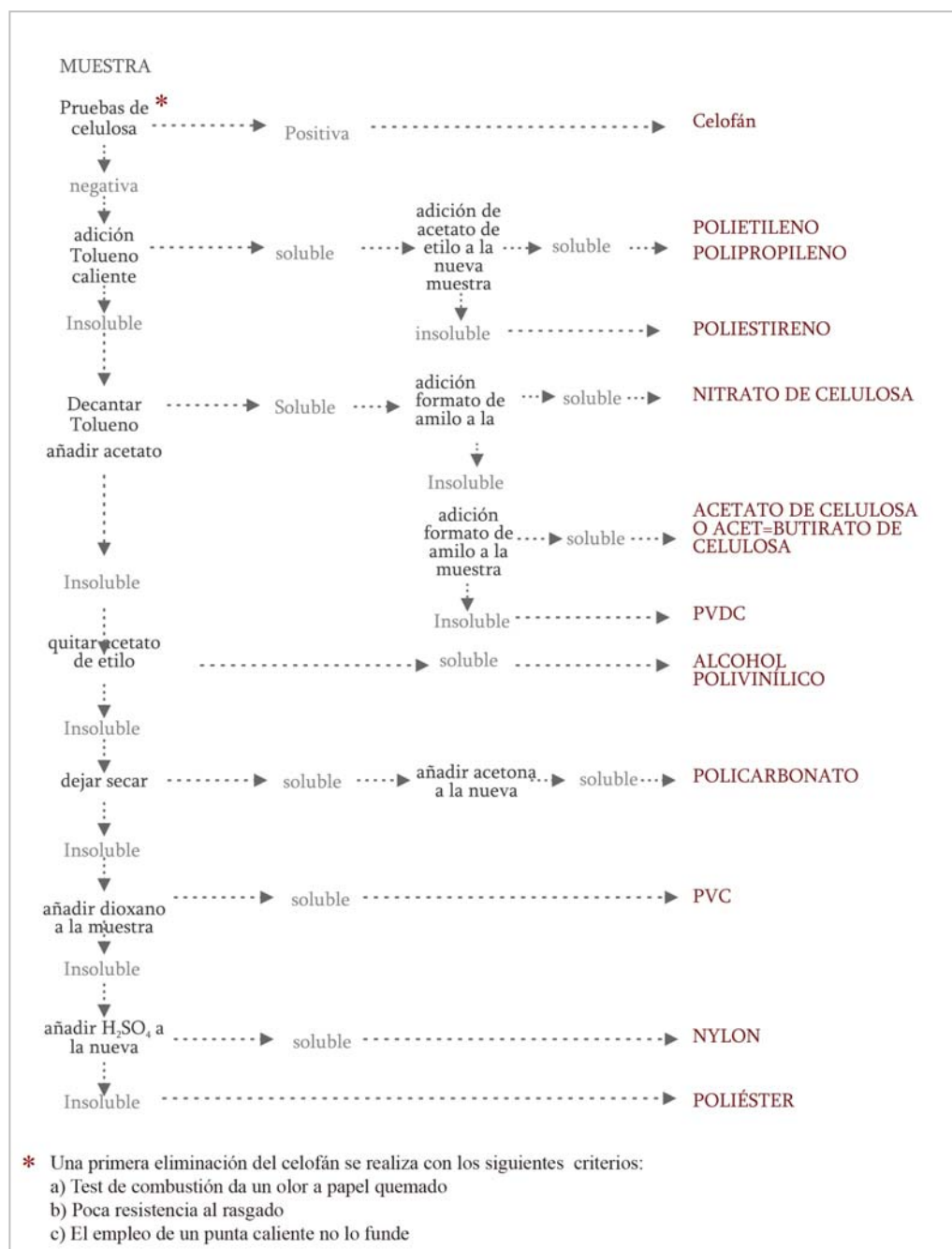


FIG. VIII.14. ESQUEMA DE PRUEBAS DE SOLUBILIDAD PROPUESTO POR BRISTON.

No conviene olvidar que, como en el caso de otros ensayos ya descritos, la presencia de cargas en la composición polimérica puede alterar los resultados de las pruebas de solubilidad: así ocurre en el caso de polímeros con cargas inorgánicas, dado que éstas son insolubles. También la solubilidad del polímero puede verse afectada por

su estado de conservación: así los polímeros que hayan sufrido procesos de entrecruzamiento con el envejecimiento (ej. *PVC*) verán disminuida esta propiedad, mientras que si se ha producido una escisión de la cadena polimérica (ej. *espumas de poliuretano*), se producirá el efecto contrario (SHASHOUA, 2008:130)

Asimismo, hay que tomar en consideración que el resultado de este ensayo puede ser una suspensión coloidal de aspecto turbio o simplemente el hinchamiento del plástico; ninguno de estos efectos pueden ser considerados como un verdadero fenómeno de disolución (VERLEVE et al., 2001: 3) y, por tanto, no deben ser valorados como un resultado positivo del ensayo.

* * * * *

VIII.3.4. DETERMINACIÓN DEL PH

La determinación del pH de los vapores emitidos durante la combustión de los materiales plásticos puede resultar muy útil para su identificación, siempre y cuando el plástico no presente gran cantidad de aditivos ni cargas en su formulación²⁶. Este método es muy sencillo, ya que tan sólo requiere del empleo de una fuente de calor y una varilla de papel pH²⁷. El procedimiento consiste en introducir en un tubo de pirólisis una pequeña muestra del material; en este mismo tubo se introduce una varilla de papel pH, previamente humedecida con agua destilada, de modo que quede sujeta en el borde de la boca del tubo y después éste se sella. Hecho esto, el tubo se acerca a la llama y se mantiene hasta que se produce la combustión de la muestra. Durante el ensayo el tubo se mantiene en posición horizontal²⁸ de manera que los vapores generados se dirigen hacia la varilla de papel pH.

A partir de los valores de pH así obtenidos se pueden establecer tres grandes grupos de plásticos (QUYE; WILLIAMSON, 1999: 68, MORGAN, 1991: 37). El primero incluye a aquéllos materiales que provocan emanaciones ácidas (con valores de pH comprendidos entre 1 y 4). Dentro de este grupo se encuentran el *nitrato* y el *acetato de celulosa*, las resinas de *poliuretano*, las resinas *poliéster* o el *PVC*. En segundo lugar, encontramos los materiales que emanan vapores que, en el contexto de este ensayo, se consideran de carácter neutro (pH entre 5 y 7); a este grupo pertenecen el *polietileno*, el *poliestireno*, el *PMMA*, el *policarbonato* o las *resinas epoxídicas*. Por último, se encuentran aquéllos plásticos que emiten vapores alcalinos (superiores a 8) entre los que se cuentan el *nylon*, el *fenol formaldehído*, la *urea/tiourea formaldehído* y la *melamina formaldehído*.

²⁶ Así, en la formulación del polvo de moldeo de *fenol formaldehído* resulta frecuente el empleo de una importante proporción de serrín, el cual habitualmente presenta un pH ácido (NICHOLAS, 1982:45). Este hecho, inevitablemente, alterará el valor de pH del plástico, pudiendo resultar bien distinto al del polímero de *fenol formaldehído* sin aditar.

²⁷ COXON (1993: 403) propone el empleo de las tiras indicadoras de pH de la casa Merck. Es conveniente tener la precaución de no calentar estas tiras directamente, ya que la presencia de *poli(vinil cloruro)* de su cara posterior podría interferir en los resultados obtenidos, haciendo descender el pH.

²⁸ Esta posición es importante para favorecer su desplazamiento, debido a que estos vapores son más pesados que el aire

En la Tabla VIII.10 se muestran los valores de pH de los vapores de combustión de algunos materiales plásticos.

TABLA VIII.10. VALORES DE pH DE LOS VAPORES DE COMBUSTION DE
ALGUNOS MATERIALES PLÁSTICOS (COXON, 1993: 403)

MATERIAL	pH APROXIMADO
PVC	0.0-0.5
Triacetato de celulosa	2.5
Polietileno Polipropileno	3.0-4.0 ²⁹
Poli(etilen tereftalato) (Mylar)	4.0
Policarbonato	4.5-5.5
Poliestireno	5.5
Poliamida (Nylon)	9.0-10

* * * * *

²⁹ El valor propuesto por Coxon no se ajusta a los aportados por las fuentes bibliográficas anteriormente mencionadas, ni tampoco a los descritos por Braun (BRAUN, 1999: 107) que los sitúa en el grupo de los vapores neutros.

VIII.3.5. ENSAYOS A LA LLAMA

Este es otro de los ensayos basados en el empleo de una fuente calorífica (llama de un mechero). Se trata del ‘Test de Beilstein’ ampliamente utilizado en la identificación de plásticos. Está especialmente indicado para detectar la presencia de *cloruros* en piezas de PVC o de PVDC (*cloruro de polivinilideno*). El procedimiento es el siguiente: se toma un cable de cobre perfectamente limpio, uno de cuyos extremos se inserta en un material aislante para poder sujetarlo (por ejemplo, una pieza de madera de balsa o corcho). Se expone el otro extremo del cable al calor de una llama hasta que se ponga incandescente. Seguidamente, dicho extremo se pone en contacto con la muestra (quedando adherida ésta) y se vuelve a colocar sobre la llama. La presencia de *cloruros* se pone de manifiesto por el color azul o azul-verdoso de la llama (Fig. VIII.15); este ensayo da un resultado positivo en el caso del *PVC* y del *PVDC*.

FIG. VIII.15. TEST DE BEILSTEIN
PARA LA IDENTIFICACIÓN DE
PLÁSTICOS DE PVC O PVDC.



Su realización es muy simple y requiere muy poca cantidad de muestra. Sin embargo es posible obtener falsos positivos debido a la contaminación por manipulación de la muestra o, menos frecuentemente, a la presencia de materiales inorgánicos clorados (por ejemplo, pigmentos o cargas) en la mezcla polimérica (CANADIAN CONSERVATION INSTITUTE, 1993:2)

* * * * *

VIII.3.6. ENSAYOS CON REACTIVOS

Existen ciertos ensayos con reactivos específicos que permiten identificar algunos materiales poliméricos. En algunos casos se identificará el propio polímero y en otros determinadas sustancias que tienen relación con su composición: así por ejemplo, el test del *acetato de plomo*³⁰ se emplea para detectar el azufre que, como ya se ha detallado anteriormente, es un componente fundamental del *caucho vulcanizado* en todas sus versiones (RÉMILLARD, 2007: 12). Otro ejemplo de ensayo es el test de tinción con *Difenilamina*³¹ (WILLIAMS, 1993) empleado para detectar la presencia de *óxido de nitrógeno*, característico del *nitrato de celulosa*.

Hay que señalar que este tipo de ensayos deben realizarse una vez efectuada una primera acotación en base a las características de la pieza, fecha de manufactura, sistema de moldeo, etc., ya que se trata de test puntuales y específicos para un tipo/tipos de plástico.

A continuación se muestra una tabla (Tabla VIII.11) con los principales ensayos para la identificación de plásticos, todos ellos basados en el empleo de reactivos específicos. En ella figuran también referencias bibliográficas de interés para conocer las condiciones y particularidades de cada ensayo (cantidad de muestra necesaria, reactivos empleados y su concentración, posibles falsos positivos, etc.)

³⁰ Este test requiere una cantidad de muestra mínima, la cual se calienta en una micro pipeta en la que también se ha incluido una tira de papel impregnada de acetato de plomo. Una vez cerrada, se expone la pipeta al calor de una llama hasta que prenda la muestra: tras 10 min. El papel presentará una coloración oscura debido a que el *acetato de plomo* (blanco) se transforma en *sulfuro de plomo* (negro). Entonces, se saca de la pipeta la tira de papel y se le añade una gota de *agua oxigenada* al 5%: si el color oscuro desaparece se confirmará la presencia de azufre, ya que el *sulfuro de plomo* (oscuro) se ha transformado en *sulfato de plomo* (blanco).

³¹ El procedimiento a seguir es el siguiente: se toma una mínima muestra del plástico o bien se frota la pieza contra la banda mate del porta-objetos de vidrio. Se añaden unas gotas del reactivo (0,5% *difenilamina* en *ácido sulfúrico* al 70%): en caso de que el objeto sea de *nitrato de celulosa*, se apreciará una coloración azul intensa

TABLA VIII.11. PRINCIPALES ENSAYOS CON REACTIVOS ESPECÍFICOS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE PLÁSTICOS

TEST	PLÁSTICO	DESCRIPCIÓN ENSAYO
TEST CON HIDROCLORURO DE HIDROXILAMINA	Acetato de celulosa Poliacetato de vinilo	RÉMILLARD, 2007: 14-15 COXON, 1993
REACCIÓN DE LIEBERMANN- STORCH-MORAWSKI	Resinas fenólicas Alcohol polivinílico Acetato de polivinilo Caucho clorado Resinas epoxídicas Poliuretanos	BRAUN: 1999: 59-60 VERLEYE ET AL., 2001: 6-7
TEST DE FORMACIÓN DE FORMALDEHÍDO ³²	Nitrato de celulosa Acetato de celulosa Poliacetato de vinilo Polivinilbutiral	BRAUN, 1999: 60
ENSAYO DE TINCIÓN CON DIFENILAMINA	Nitrato de celulosa	WILLIAMS, 1993 RÉMILLARD, 2007: 10-11
TEST DE FORMALDEHÍDO	Fenol formaldehído U-TU formaldehído Melamina formaldehído	RÉMILLARD, 2007: 16 Información comercial Merck ³³
ENSAYO DE TINCIÓN CON P-DIMETILAMINOBENZALDEHÍDO O TEST DE BURCHFIELD	Policarbonato Cauchos Poliamidas Poliuretanos	VERLEYE ET AL., 2001: 5-6 BRAUN, 1999: 60 REMILLARD, 2007: 20
TEST DE INDOFENOL DE GIBBS	Resinas fenólicas Policarbonato Resinas epoxídicas	GIBBS, 1927 BRAUN: 1999: 60
TEST DEL ACETATO DE PLOMO	Caucho vulcanizado	RÉMILLARD, 2007: 12 BROWNING, 1977: 194
TEST DE MOLISCH	Nitrato de celulosa Acetato de celulosa	RÉMILLARD, 2007:

* * * * *

³² Aunque en el texto de Braun, este ensayo aparece denominado como ‘*Formaldehyde Test*’, se ha preferido emplear la denominación ‘Test de formación de formaldehído’ con el fin de distinguirlo del test empleado para detectar la presencia de *formaldehído* en plásticos como el FF; UF TUF o MF.

³³ Información comercial proporcionada por la firma Merck en relación al Test de Formaldehído Merckoquant®. Disponible en http://www.merck-chemicals.com/test-formaldehido/MDA_CHEM-110036/spanish/p_29.b.s1LRy4AAAEWl.IfVhTl?attachments=brochure [última consulta 10 de Enero de 2010]

VIII.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS

En la actualidad, son numerosas las técnicas analíticas aplicables al estudio de materiales plásticos, las cuales han ido evolucionando de forma paralela al desarrollo de la industria asociada a su producción. Los principales objetivos de estos análisis están relacionados con el control de calidad de los productos generados por esta industria, la síntesis de nuevos polímeros, la formulación de nuevos materiales plásticos y el estudio de su comportamiento a largo plazo (FORREST, 2002; BOLGAR ET al., 2007). Asimismo, muchas de estas técnicas están siendo utilizadas en la identificación de polímeros semi-sintéticos y sintéticos que forman parte de la composición de obras de arte y bienes culturales (LEARNER, 2004; STUART, 2002; STUART, 2007).

Entre las técnicas más destacadas están la *cromatografía de gases-espectrometría de masas* (GC-MS), la *pirólisis cromatografía de gases-espectrometría de masas* (Py-GC-MS) y diferentes técnicas de espectroscopia vibracional (FTIR y Raman). Muchas de ellas, prácticamente inaccesibles hasta hace pocos años por su elevado coste, están ahora disponibles en numerosos museos, institutos de conservación y restauración del patrimonio, centros de investigación y universidades. Este hecho ha contribuido a su creciente utilización en las últimas décadas, suponiendo una excelente alternativa a algunos de los ensayos de identificación anteriormente tratados; respecto a éstos tienen la ventaja de ser mucho más precisos a la hora de identificar el polímero y las otras sustancias que puedan formar parte de la composición del plástico (por ejemplo, aditivos o cargas).

Dada la gran complejidad de la formulación de ciertos plásticos de moldeo, frecuentemente es necesario emplear varias técnicas analíticas con el fin de obtener la máxima información relacionada con su composición. De esta manera es posible llegar a identificar el polímero, cargas y aditivos tales como plastificantes y retardadores de la llama, ya que todos ellos presentan una naturaleza bien distinta. En la Tabla VIII.12 se recogen las diferentes técnicas analíticas así como el tipo de componente identificado con cada una de ellas.

La *espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier* (FTIR) constituye una de las técnicas más útiles para estudiar la composición de los plásticos y es la que ha sido utilizada para analizar algunos de los objetos estudiados en esta Tesis, por lo

que se verá más detalladamente en el siguiente apartado. Otra técnica espectroscópica interesante es la *espectroscopía Raman*; mediante su empleo se pueden analizar las sustancias químicas presentes en un material (EDWARDS; CHALMERS, 2005). El uso de esta técnica para el estudio de polímeros ha estado limitado por la fluorescencia que presentan este tipo de sustancias, sin embargo, el desarrollo de la espectroscopia FT-Raman ha hecho finalmente posible su utilización. Ha proporcionado muy buenos resultados en la caracterización de polímeros semi-sintéticos y sintéticos, (MADDAMS, 1994; PARIS, COUPRY, 2005 [A]), con la salvedad de que presenta ciertos problemas en muestras con impurezas debidas a su procesado industrial (PASTOR et al., 2003). Asimismo, también pueden obtenerse otros datos como la orientación de la cadena polimérica, su cristalinidad y la evolución de la composición del polímero durante el proceso de envejecimiento (EDWARDS et al., 1993).

En realidad, los resultados obtenidos con FTIR y FT-Raman son bastante similares, aunque no idénticos; así, las absorciones más débiles en FTIR son habitualmente fuertes en ATR, y viceversa, por lo que pueden considerarse ambas técnicas como complementarias.

TABLA VIII.12. IDENTIFICACIÓN DE LOS PLÁSTICOS SEGÚN LAS DIFERENTES TÉCNICAS ANALÍTICAS³⁴.

IDENTIFICACIÓN	POLÍMERO
POLÍMERO	Técnicas espectroscópicas ³⁵ (FTIR, FT-Raman, Py-GC-MS Otras: SCD, TGA
CARGA	EDAX, EDX o EDS Fluorescencia de rayos X FTIR
PLASTIFICANTE	GC-MS EDAX
ESTABILIZANTES/ RETARDADORES DE LLAMA	HPLC Cromatografía en capa fina (TLC)

³⁴ Datos extraídos de SHASHOUA, 2008, pp. 133-149.

³⁵ Aparte de la información sobre el polímero, las técnicas espectroscópicas pueden también aportar relevante información de aditivos y cargas, tal y como se detallará a continuación.

Otra de las técnicas más empleadas en el análisis de plásticos sintéticos es la *pirólisis cromatografía de gases-espectrometría de masas* (Py-GC-MS). Esta técnica resulta más apropiada que la *cromatografía de gases-espectrometría de masas* (GC-MS) para el estudio de polímeros sintéticos, puesto que en estos casos no es posible la derivación de la muestra en compuestos volátiles (MILLS; WHITE, 1996: 18-19). Sin embargo, mediante Py-GC-MS se puede separar el polímero en sus correspondientes unidades monoméricas y éstas, a su vez, ser identificadas. Esta técnica presenta dos ventajas adicionales: no requiere una elevada cantidad de muestra (aprox. 100µg) y, además, identifica diferentes tipos de monómeros sin que los aditivos interfieran en sus picos característicos. Sin embargo, no permite realizar un análisis cuantitativo de los copolímeros u otros materiales, ya que el proceso de pirólisis provoca procesos de fragmentación muy complejos. La Py-GC-MS se ha empleado con éxito para identificar aglutinantes y barnices sintéticos utilizados en pintura contemporánea (LEARNER, 2001; SONODA; RIOUX, 1990),

Las técnicas de análisis térmico también son de interés. Una técnica útil es la *calorimetría de barrido diferencial* (DSC), que se fundamenta en las diferentes propiedades que presenta el material ante el calentamiento o el enfriamiento, teniendo en cuenta factores como su punto de fusión o su *temperatura de transición vítrea* (Tg). Para realizar este tipo de análisis es necesario emplear aproximadamente 2 µg de muestra. También el *análisis termogravimétrico* (TGA) permite identificar algunos polímeros en base a los cambios producidos en su peso a temperaturas elevadas. Este análisis requiere el empleo de 10µg de muestra (SHASHOUA, 2008: 139-140).

* * * * *

VIII.4.1. ESPECTROSCOPIA FTIR

En líneas generales, las técnicas espectroscópicas se basan en la medida de la intensidad y de la longitud de onda de la energía radiante absorbida o emitida por la materia; mediante todas estas técnicas se estudian espectros, los cuales son debidos a transiciones entre estados energéticos característicos. Son, por lo tanto, métodos ópticos basados en fenómenos de absorción y emisión de energía electromagnética por la materia (OLSON, 1990:1).

La espectroscopia IR es una técnica de espectroscopía vibracional que se basa en el estudio de los distintos modos de vibración de las moléculas, provocados por la absorción de la radiación infrarroja. La región del infrarrojo más empleada en esta técnica es el infrarrojo medio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Para que una sustancia pueda ser analizada con esta técnica el contenido energético de la radiación debe ser el apropiado para que se produzca la excitación vibracional y, además esta vibración tiene que provocar una modificación del momento dipolar del enlace. Asimismo, estas vibraciones pueden afectar a la longitud de enlace, vibraciones de tensión (ν) o a los ángulos de enlace, vibraciones de deformación (δ).

El resultado de este análisis es un espectro en el que aparecen una serie de bandas, cada una de ella asociada a un determinado modo de vibración de un cierto grupo químico ($4.000 - 1.300 \text{ cm}^{-1}$)³⁶ o del conjunto de la estructura del compuesto ($1.300 - 400 \text{ cm}^{-1}$)³⁷. El fundamento en el que se basa la interpretación de los espectros obtenidos con esta técnica se basa en la identificación de las bandas de absorción de radiación IR, asociadas a las vibraciones de tensión o deformación que corresponden a determinados grupos químicos. (HESSE, MEIER, ZECH, 1995: 29-65)

Actualmente, la *Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)* ha sustituido al espectrómetro infrarrojo o dispersivo³⁸. Es una técnica muy empleada en el campo del patrimonio artístico y resulta especialmente indicada para la caracterización de materiales orgánicos (STRINGARI, 1988: 418), en especial de los

³⁶ Intervalo de número de ondas correspondientes a las vibraciones asociadas a los grupos funcionales.

³⁷ Región de la huella dactilar.

³⁸ La diferencia radica en el sistema de medida de la absorción de la radiación IR y el procesado de la señal. A este respecto, ver SKOOG y WEST; 1989, pp. 253-266.

materiales plásticos (MEYERS, 2000: 7702-7759) o de los aditivos utilizados en su procesado (BRAUN, 1999:86-104). Presenta diversas ventajas sobre otras técnicas espectroscópicas, como son una mayor resolución espectral y la mínima cantidad de muestra necesaria. La composición del polímero se establece mediante la utilización de tablas que permiten correlacionar las energías de absorción en el infrarrojo con bandas químicas específicas (SÓCRATES, 2001). El espectro obtenido puede ser comparado con los programas informáticos que contienen librerías espectrales, lo cual facilita su identificación (IRUG, 2000). Existen numerosos ejemplos del empleo de esta técnica analítica para identificar polímeros semi-sintéticos y sintéticos (DERRICK et al., 1999; WALSH, 1995; DOMÉNECH-CARBÓ et al., 2001 EDWARDS; FARWELL, 1995; CHÉRCOLES ET AL. 2009)), así como los cambios introducidos en las estructuras poliméricas tras los tratamientos de conservación-restauración (RAGAUSKIENE et al. 2006, DOMÉNECH-CARBÓ et al., 2008).

En la actualidad, la *espectroscopía FTIR* se ha convertido en una técnica imprescindible para la identificación tanto del propio polímero, como para el estudio de sus modificaciones estructurales como consecuencia del envejecimiento (SAN ANDRÉS et al., 2010). Otra ventaja que ofrece esta técnica es que las muestras no se deterioran con el análisis, pudiendo éste repetirse en caso necesario.

Normalmente, la espectroscopia FTIR se suele llevar a cabo en bancada; en este caso, la radiación IR pasa a través de la muestra, por tanto, ésta debe permitir el paso de la radiación (Fig. VIII.16.a). Cuando esta condición no se cumple, tiene que ser convenientemente preparada. Habitualmente los materiales cristalinos se preparan en forma de pastillas de 13mm de diámetro. Para ello, la muestra se muele finamente en mortero de ágata junto con *bromuro de potasio* (KBr) en polvo que contiene en torno a 1-2% de la sustancia objeto de análisis y a continuación se conforma la pastilla mediante su compresión a vacío. Esta técnica de preparación de muestras no siempre se puede aplicar en el caso de materiales plásticos: algunos se presentan en forma de lámina flexible, otros tienen un comportamiento termoplástico que provoca que se ablanden y formen grumos durante el proceso de molturación con el *bromuro de potasio*, etc. Otra posibilidad es preparar estas pastillas disolviendo previamente el polímero y, una vez evaporado el disolvente, molturarlo con el KBr y obtener la pastilla. También es posible aplicar unas gotas de esta disolución sobre una pastilla de KBr y dejarla evaporar.

Una interesante alternativa a la preparación de pastillas de KBr es el uso de espectroscopia IR con reflexión total atenuada (ATR) (Fig. VIII.16.b). En este caso la radiación IR incide directamente sobre la muestra a través de un cristal de alto poder de reflexión (diamante, ZnS, Ge) y experimenta múltiples reflexiones. Se trata, por tanto, de un análisis superficial y la calidad del espectro obtenido depende del contacto entre el cristal y la muestra. Este efecto se logra mediante la presión ejercida por la punta de un tornillo especialmente diseñado y que se sitúa sobre la muestra. Para la aplicación de esta técnica no es necesaria la preparación previa de la muestra y los buenos resultados que proporciona para identificar los materiales plásticos han quedado ampliamente demostrados (QUYE, WILLIAMSON, 1999; PARÍS et al. 2005; SHASHOUA, 2008: 255-270; GARCÍA et al., 2009; GARCÍA et al., 2010).

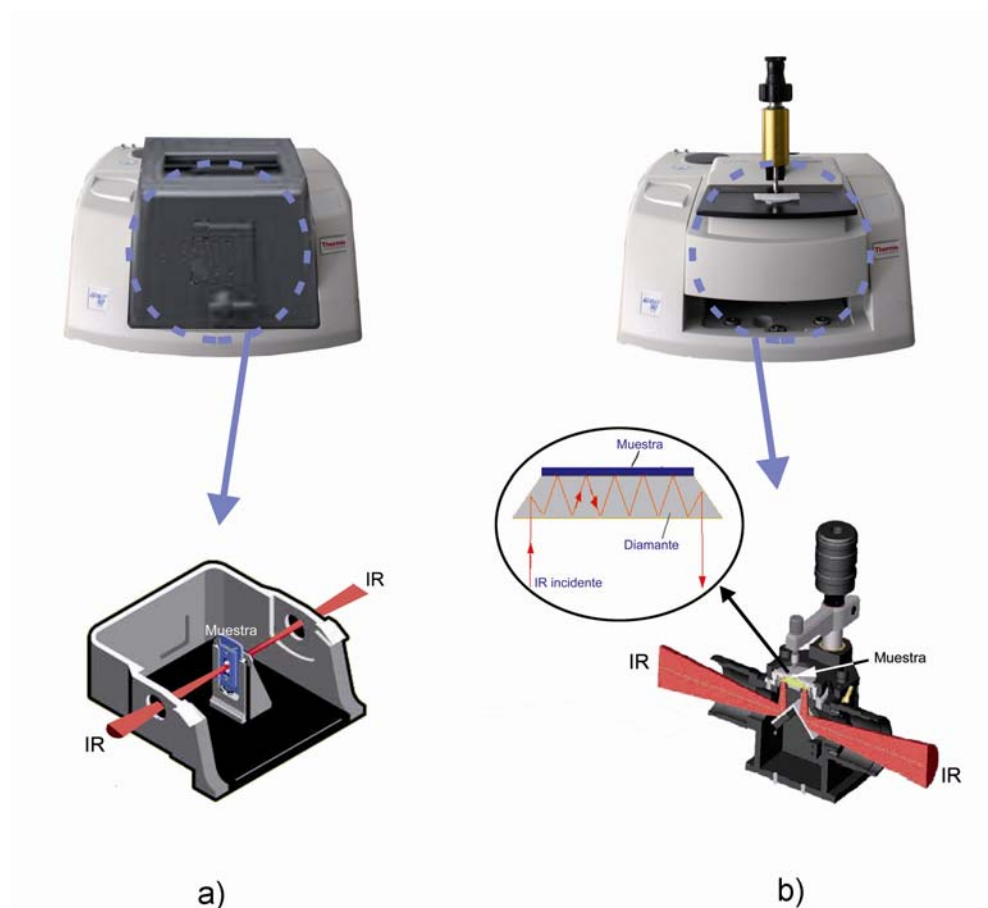


FIG. VIII.16. EQUIPO DE ESPECTROCOPIA FTIR: a) EN MODO BANCADA; b) EN MODO REFLEXIÓN TOTAL ATENUADA (ATR)

Ambas técnicas espectroscópicas (FTIR y FTIR-ATR) han sido utilizadas en esta investigación. Para la asignación de las bandas de los materiales plásticos investigados en esta Tesis, se ha tenido en consideración los grupos químicos característicos de los posibles polímeros constitutivos de las muestras analizadas. Para ello se ha partido de la unidad estructural asociada a la composición del polímero en la que han sido considerados los correspondientes grupos o uniones químicas. En todos los casos, las frecuencias asociadas a estas bandas han sido contrastadas con los datos recogidos en la literatura especializada y en publicaciones referidas a la identificación de estos polímeros mediante espectroscopia FTIR. Asimismo, se han realizado búsquedas en librerías de espectros de polímeros, haciendo un estudio comparativo con espectros de referencia. En lo que respecta a los aditivos y cargas, se ha procedido de manera similar.

En todos los casos, antes de proceder al análisis de las muestras se ha hecho un estudio pormenorizado de la pieza de plástico, con el fin de obtener información relacionada con: su contexto histórico, marcas de patente, proceso de moldeo, aspecto, tipo de degradación (si la hubiera), etc. Todo ello con el fin de acotar la naturaleza de sus posibles componentes poliméricos y aditivos.

Las bandas de mayor importancia asociadas a la estructura de los materiales analizados se resumen en las Tablas VIII.13-VIII.21.

TABLA VIII.13. GRUPOS CARACTERÍSTICOS DEL NITRATO DE CELULOSA

GRUPO QUÍMICO	TIPO DE VIBRACIÓN	NÚMERO DE ONDA (CM ⁻¹)
OH	Tensión	3400 (ancha)
CH	Tensión asimétrica y simétrica	3000 – 2840
NO ₂	Tensión asimétrica	1660 – 1620
NO ₂	Tensión simétrica	1300 – 1270
C-O(éter)	Tensión asimétrica	1050 – 1060
N-O	Tensión simétrica	840 – 870
NO ₂	Deformación	710 - 690

TABLA VIII.14. GRUPOS CARACTERÍSTICOS DEL ACETATO DE CELULOSA

GRUPO QUÍMICO	TIPO DE VIBRACIÓN	NÚMERO DE ONDA (CM-1)
OH	Tensión	3400 (ancha)
CH	Tensión asimétrica y simétrica	3000 – 2840
C=O	Tensión	1750 - 1735
CH ₃	Deformación	1380 – 1360
COO	Tensión	1240 - 1200
C-O _(éter)	Tensión asimétrica	1050 – 1060
C-O _(éster)	Tensión simétrica	840 – 870
NO ₂	Deformación	710 - 690

TABLA VIII.15. GRUPOS CARACTERÍSTICOS DE LAS PROTEÍNAS³⁹

GRUPO QUÍMICO	TIPO DE VIBRACIÓN	NÚMERO DE ONDA (CM-1)
NH	Tensión	3300 (ancha)
CH	Tensión asimétrica y simétrica	3000 – 2840
Amida (I) C=O	Tensión	1630 - 1635
Amida (II) [C(O)-NH]	Deformación N-H y Tensión C-N	1540 – 1500
CH	Deformación	1450 - 1455

TABLA VIII.16. GRUPOS CARACTERÍSTICOS DEL CAUCHO

GRUPO QUÍMICO	TIPO DE VIBRACIÓN	NÚMERO DE ONDA (CM-1)
=C-H	Tensión	3040
CH ₂ y CH ₃	Tensión asimétrica y simétrica	3000-2840
CH ₃	Sobretono deformación	2730
C=C	Tensión	1665
CH ₂ y CH ₃	Deformación	1450 y 1375
=C-H	Deformación (aleteo)	840

³⁹³⁹ La presencia de proteínas es característica, por ejemplo, de los plásticos de caseína o el *bois durci*.

TABLA VIII.17. GRUPOS CARACTERÍSTICOS DE LA GOMA LACA		
GRUPO QUÍMICO	TIPO DE VIBRACIÓN	NÚMERO DE ONDA (CM-1)
OH	Tensión	3350 - 3330 (ancha)
CH ₃ y CH ₂	Tensión asimétrica y simétrica	2920-2850
C=O _{éster}	Tensión	1730
C-O _{ácido}	Tensión	1710
CH ₂	Deformación	1460
C-O-C	Deformación asimétrica	1370
C-O-C	Tensión	1235
C-O	Tensión simétrica	1150

TABLA VIII.18. GRUPOS CARACTERÍSTICOS DEL MELAMINA FORMALDEHIDO

GRUPO QUÍMICO	TIPO DE VIBRACIÓN	NÚMERO DE ONDA (CM-1)
OH	Tensión	3350 - 3330 (ancha)
CH	Tensión asimétrica y simétrica	2925-2850
C=N _{anillo triazino}	Tensión	1560 (ancha)
C-O _{éter}	Tensión	1040
C=N _{anillo triazino}		830-820

TABLA VIII.19. GRUPOS CARACTERÍSTICOS DEL UREA FORMALDEHIDO

GRUPO QUÍMICO	TIPO DE VIBRACIÓN	NÚMERO DE ONDA (CM-1)
OH	Tensión	3350 - 3330 (ancha)
CH	Tensión asimétrica y simétrica	2925-2850
C=O	Tensión	1670-1650
[C(O)-N]	Tensión	1550
C-O	Tensión	1040

TABLA VIII.20. GRUPOS CARACTERÍSTICOS DEL FENOL FORMALDEHIDO

GRUPO QUÍMICO	TIPO DE VIBRACIÓN	NÚMERO DE ONDA (CM-1)
OH	Tensión	3400 - 3300 (ancha)
CH	Tensión asimétrica y simétrica	2925-2850
C=C(anillo aromático)	Tensión	1640, 1610, 1550, 1510
CH	Deformación	1475-1480
- CH ₂ - (puente)	Deformación	1460-1440
OH	Deformación	1390-1370
C _{aromático} -C _{aromático} -OH	Tensión	1240-1220
C _{aromático} -O	Deformación	1205-1210
C-O	Tensión	1100-1095
OH _{alifático}	Deformación	1020-1000

La eficacia de la espectroscopia FTIR ha quedado demostrada en la identificación de diversas piezas de plástico semi-sintético; la primera de ellas, es un fragmento de peineta de principios de siglo XX que muestra un grave agrietamiento en las zonas más transparentes (Fig. VIII.17). La segunda pieza corresponde a una caja con la marca “Pyralin” en la base (Pyralin es una marca comercial de nitrato de celulosa) (Fig. VIII.19). En ambos casos, el análisis se realizó en bancada para lo cual se prepararon las correspondientes pastillas de KBr. Se ha utilizado un equipo FTIR Nicolet mod. Magna-IR 750 equipado con un detector de tipo DTGS KBr, cubriendo el intervalo de número de ondas $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Todos los espectros se han realizado con una resolución de 4 cm^{-1} y una acumulación de 100 barridos.

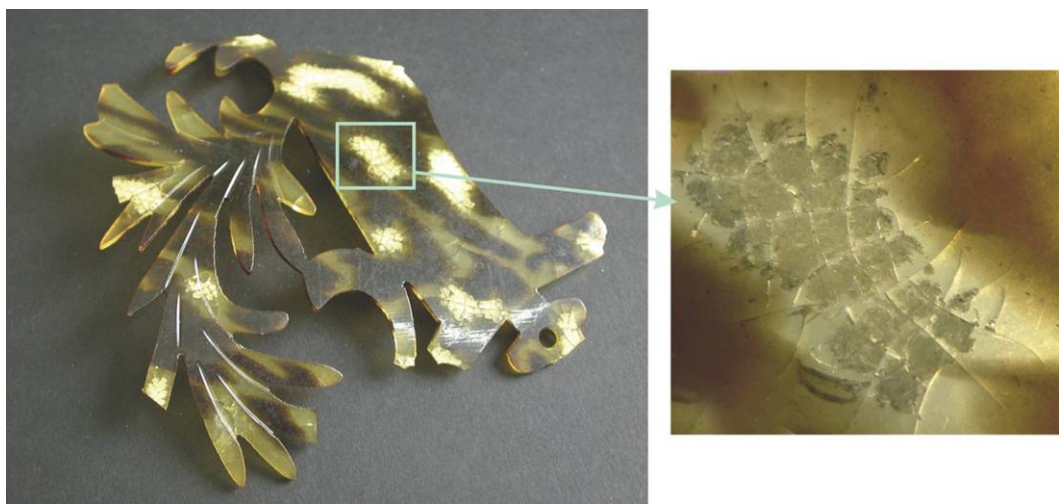


FIG. VIII.17. FRAGMENTO DE UNA PEINETA. PRINCIPIOS SIGLO XX QUE MUESTRA UN SEVERO AGRIETAMIENTO EN ALGUNAS ZONAS

El espectro FTIR que corresponde a la peineta muestra las bandas más características del *nitrato de celulosa*: ν_{OH} (3454 cm^{-1}), ν_{as} y ν_s C-H (2966 y 2932 cm^{-1}), ν_{as} y ν_s NO₂ (1647 y 1260 cm^{-1}), ν_{as} C-Oéter (1055 cm^{-1}), ν_s NO (844 cm^{-1}) y δ NO₂ (696 cm^{-1}) (Fig. VIII.18). Además se ha identificado una intensa banda a 1735 cm^{-1} que se ha asignado al grupo carbonilo (C=O). Además de esta asignación de bandas se ha

hecho un estudio comparativo con espectros de referencia. Finalmente se puede concluir que se trata de *nitrato de celulosa* plastificada con alcanfor⁴⁰.

FIG. VIII.18. ESPECTRO FTIR DEL FRAGMENTO DE PEINETA (VERDE OSCURO) SE COMPARAN CON ESPECTROS DE REFERENCIA DEL NITRATO DE CELULOSA.

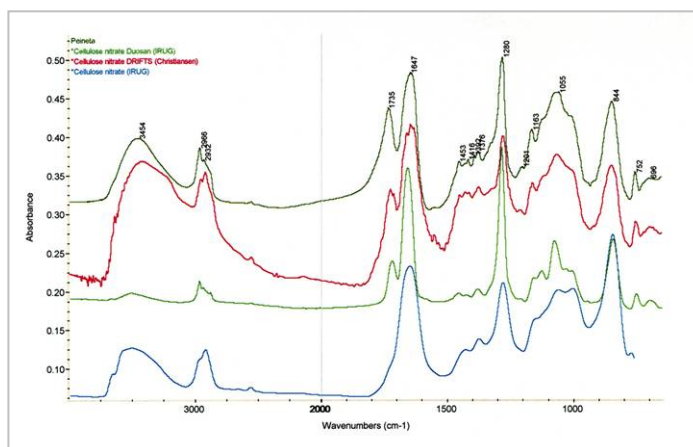
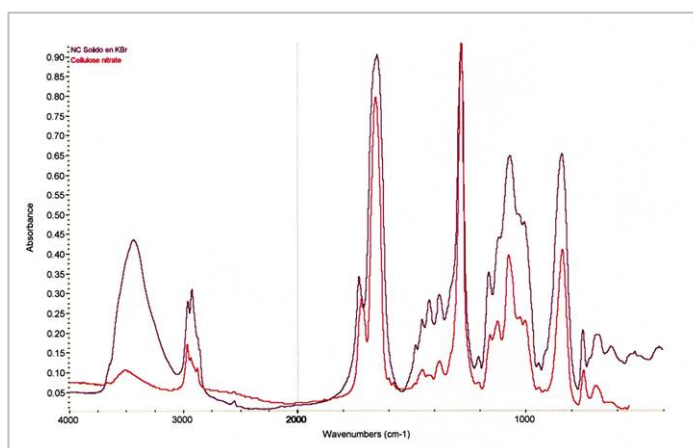


FIG. VIII.19. CAJA CON LA MARCA "IVORY PYRALIN"



FIG. VIII.20. ESPECTRO FTIR DE LA CAJA (MALVA). SE COMPARA CON UN ESPECTRO REFERENCIA DE NITRATO DE CELULOSA.



⁴⁰ El alcanfor es un compuesto terpénico oxigenado que responde a la fórmula $C_{10}H_{16}O$. En este caso, su presencia se ha detectado a partir de la identificación del grupo carbonilo ($C=O$).

Igualmente el espectro FTIR correspondiente a la caja con la marca “Ivory Pyralin” presenta las bandas de absorción características del *nitrato de celulosa* plastificado con alcanfor (Fig. VIII.20).

Por tanto, las dos piezas estudiadas han sido elaboradas con el mismo tipo de material plástico. Hay que señalar que en ambos casos, el estudio de las características de la pieza ofrecía ciertos datos preliminares que apuntaban en esta dirección. Así, el fragmento de la peineta presentaba uno de los deterioros más característicos del *nitrato de celulosa*, mientras que en la base de la caja aparece una marca que hace una clara referencia a la naturaleza del plástico con el que está elaborada.

La espectroscopia FTIR puede también aportar interesantes datos sobre la degradación de los materiales plásticos; ejemplo de ello son los estudios realizados sobre la degradación del PVC y sus efectos en su estructura química original (BELTRAN y MARCILLA, 1997; ATEK y BELHANECH-BENSEMRA, 2005)

Como ya se ha indicado, los habituales problemas que presenta la preparación de muestras de plásticos en forma de pastilla de KBr, se solventa con el empleo de la espectroscopia FTIR en modo ATR (Fig. VIII.21). Un ejemplo de aplicación de esta técnica es el estudio realizado sobre el deterioro de algunos objetos de PVC (GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA et al., 2008). En todos los casos, las piezas estudiadas mostraban graves alteraciones como cambios de coloración, aparición de adhesividad en superficie y, en algunos, casos, aumentos en la rigidez. El equipo utilizado ha sido un espectrómetro FTIR Termo Nicolet 380 con detector DTGS/KBr que opera dentro del intervalo $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ y con una resolución de 4 cm^{-1}



FIG. VIII.21. COLOCACIÓN DE LA MUESTRA PARA SU ANÁLISIS MEDIANTE ATR-FTIR

En primer lugar, y con el fin de identificar las bandas más significativas del polímero y de sus posibles aditivos, se ha estudiado una muestra de PVC plastificado (PVCp) comercializado por Resopal. Su espectro ha sido comparado con el del PVC puro⁴¹ y con los espectros de patrones de referencia de posibles aditivos y cargas. Estos espectros han sido obtenidos previamente con nuestro equipo.

En las Tablas VIII.21-23 se recogen las bandas espectrales más significativas del PVC puro y las de algunos otros componentes que acompañan al PVC comercial analizado (PVCp). Para la identificación de estas bandas, en primer lugar, se han tenido en cuenta las frecuencias de vibración de los grupos funcionales más característicos de cada uno de los componentes del plástico analizado (COATES, 2000; SÓCRATES, 2001). Este estudio previo ha facilitado su comparación con los espectros referenciados existentes en la bibliografía.

TABLA VIII.21. GRUPOS CARACTERÍSTICOS DEL PVC
(BELTRÁN Y MARCILLA, 1977)

Nº	Frecuencia (cm ⁻¹)	Grupo	Tipo de vibración
1	2968	– CH	Tensión
2	2915	– CH ₂ –	Tensión
3	2853	– CH ₂ –	Tensión
4	1430	– CH ₂ –	Deformación
5	1330	– CH	Deformación
6	1252	– CH	Deformación
7	1096	– C – C –	Tensión
8	963	– CH ₂ –	Deformación
9	693	– C – Cl	Tensión
10	631	– C – Cl	Tensión
11	618	– C – Cl	Tensión

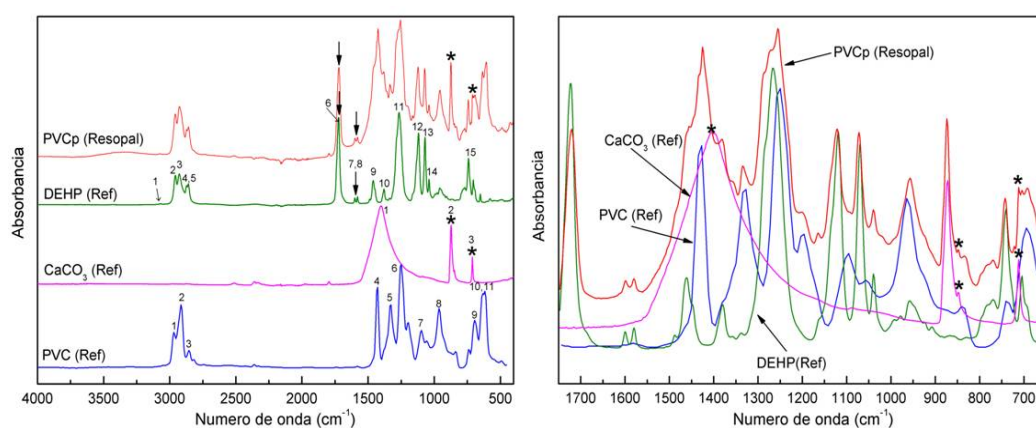
⁴¹ Librería de espectros FTIR Hummel.

TABLA VIII.22. GRUPOS CARACTERÍSTICOS DEL DEHP (PANREAC PS) (SÓCRATES, 2001)

Nº	Frecuencia (cm ⁻¹)	Grupo	Tipo de vibración
1	3070	= CH	Tensión
2	2957	– CH ₃	Tensión
3	2928	– CH ₂ –	Tensión
4	2872	– CH ₃	Tensión
5	2859	– CH ₂ –	Tensión
6	1723	– C = O	Tensión
7	1600	– C = C – (Anillo aromático)	Tensión
8	1580	– C = C – (Anillo aromático)	Tensión
9	1461	– CH ₃	Deformación
10	1380	– CH ₂ –	Deformación
11	1266	– COC –	Tensión
12	1119	– COC –	Tensión
13	1070	– C – C –	Tensión
14	1039	HC – (Anillo aromático)	Deformación
15	740	HC – (Anillo aromático)	Deformación

TABLA VIII.23. GRUPOS CARACTERÍSTICOS DEL CaCO₃ (AGROQUÍMICA DEL VALLÉS) (SÓCRATES, 2001; DERRICK ET AL., 1999)

Nº	Frecuencia (cm ⁻¹)	Grupo	Tipo de vibración
1	1404	CO ₃ ²⁻	Tensión
2	872	CO ₃ ²⁻	Deformación (Identifica CaCO ₃)
3	712	CO ₃ ²⁻	Deformación

FIG. VIII.22. COMPARACIÓN Y DETALLE DEL PVCp DE RESOPAL CON ESPECTROS PATRONES DEL PVC, DEHP Y CaCO₃.

A partir del estudio comparativo de estos espectros, se deduce que el PVC comercial (PVCp), además del polímero matriz (PVC) contiene *di (2-etilhexil) ftalato* (DEHP), uno de los plastificantes más utilizados en el procesado del PVCp, y carbonato cálcico (CaCO_3), una de las cargas más habituales. En la Fig. VIII.22 las bandas más significativas de estos compuestos están marcadas con una flecha y un asterisco, respectivamente. Además, se han detectado bandas de otros componentes que no han podido ser identificados.

Una vez asignadas las bandas características del PVCp se ha procedido a analizar otras muestras procedentes de una muñeca de PVCp de los años 70 (Fig. VIII.23) que mostraba signos evidentes de degradación (Fig. VIII.24). Esta muñeca muestra en la actualidad un grado de deterioro muy avanzado en el que se aprecian múltiples manchas oscuras que se reparten por el torso y los brazos.



FIG. VIII.23. VISTA DE MUÑECA AÑOS 70 FABRICADA EN PVCp AFECTADA POR UN GRAVE DETERIORO

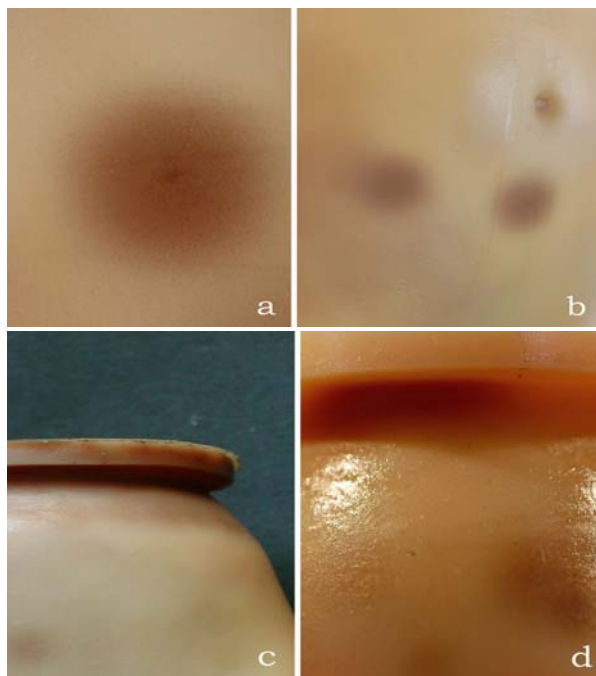


FIG. VIII.24. DETALLES DEL DETERIORO QUE MUESTRA LA MUÑECA ESTUDIADA: (A) MANCHAS CON NÚCLEO OSCURO. (B) DECOLORACIÓN RODEANDO A MANCHAS OSCURAS. (C) OSCURECIMIENTO ZONAS DE INSERCIÓN. (D) DEPÓSITOS PEGAJOSOS.

El examen detallado de la pieza permite destacar lo siguiente:

- Algunas de las manchas presentan un núcleo más oscuro que pudiera ser el “foco” del deterioro (Fig. VIII.24.a). Esto pudiera deberse a la presencia de partículas metálicas distribuidas aleatoriamente en el polímero y que hubieran actuado como catalizadores del proceso de degradación. En otras manchas el núcleo interno no se puede apreciar, posiblemente porque está situado a una mayor profundidad y no en superficie.
- Se aprecia una decoloración o palidecimiento que rodea alguna de las manchas oscuras y del que se desconoce la causa (Fig. VIII.24.b).
- Las zonas de inserción de piezas son las más afectadas por el oscurecimiento del material, de lo que se puede deducir que el proceso degradativo parece ser favorecido por una ausencia de ventilación (Fig. VIII.24.c).
- En las zonas de poca ventilación se aprecia, además del oscurecimiento del material, la presencia de depósitos con gran adhesividad residual (Fig. VIII.24.d).
- Las zonas más flexibles (con más plastificante) son las que muestran más signos de deterioro. Las partes rígidas no han desarrollado exudaciones ni manchas oscuras. Este fenómeno ha podido apreciarse en otras piezas estudiadas (Fig. VIII.25).



FIG. VIII.25. DETALLE DEL OSCURECIMIENTO DEL PVCp DE UNA MUÑECA BARBIE EN LAS ZONAS MÁS PLASTIFICADAS.

Con el fin de identificar la naturaleza del material exudado se han realizado varios análisis. En la Fig. VIII.26 se recogen los espectros FTIR-ATR obtenidos de dos zonas distintas; una de ellas corresponde a un área aparentemente en buen estado de conservación y otra a una zona en la que se aprecia una exudación de aspecto untuoso, que en principio podría ser atribuida a la migración del plastificante. Los dos espectros son bastante similares y en ambos se aprecian las bandas características del PVC plastificado con *di (2-etilhexil) ftalato*. Con el propósito de identificar la naturaleza del material que ha migrado se ha obtenido un espectro del residuo exudado (Fig. VII.27). En este espectro ya no aparecen las bandas características del PVC; su estudio detallado permite identificar las bandas del *di (2-etilhexil) ftalato* (DEHP): 1729, 1600, 1581, 1470, 1375, 1270, 1120, 1070, 1039 y 744 cm^{-1} . Además se han localizado otras bandas a 3670 – 3100, 1170, 1020, 465 y 455 cm^{-1} , que corresponden a otros aditivos no identificados.

FIG. VIII.26. MUESTRA
CABEZA MUÑECA AÑOS 70.
IZQ.: ESPECTROS ZONA DE
EXUDACIÓN Y DEL ÁREA
SIN APARENTE
ALTERACIÓN SUPERFICIAL.
DER.: DETALLE.

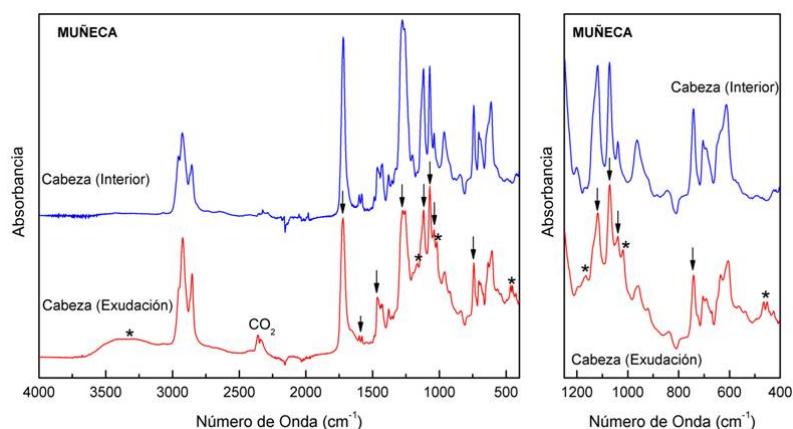
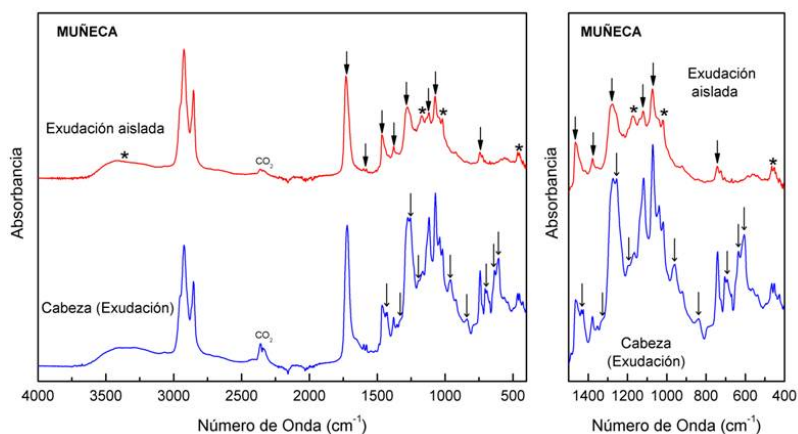


FIG. VIII.27. MUESTRA
CABEZA MUÑECA AÑOS 70.
IZQ.: ESPECTROS DE LA
EXUDACIÓN AISLADA Y DE
ZONA DE ÁREA DE
EXUDACIÓN.
DER.: DETALLE.



De este modo, se puede concluir que mediante el empleo de la espectroscopia FTIR-ATR es posible identificar la naturaleza del plastificante utilizado en dos muestras de PVCp: una de ellas, comercializada empleada como patrón (PVCp comercializado por Resopal) y la otra procedente de una muñeca de los años 70, la cual muestra signos evidentes de degradación. En ambos casos se trata de *di (2-etilhexil) ftalato*. Además, en el primero ha sido identificado *carbonato cálcico*, sustancia añadida como carga. También esta técnica ha permitido comprobar que la exudación que aparece en la muñeca es una mezcla de distintas sustancias, entre las que ha sido identificado el plastificante, que nuevamente es *di (2-etilhexil) ftalato*.

* * * * *

VIII.5. EJEMPLOS PRÁCTICOS DE IDENTIFICACIÓN DE MATERIALES PLÁSTICOS

En el siguiente apartado se muestran los resultados de la aplicación práctica de algunos de los métodos de identificación descritos en este capítulo. Este estudio práctico tiene el objetivo de comprobar la validez de estos exámenes, ensayos y, en algunos casos, de los resultados aportados por la espectroscopía FTIR en la identificación de diferentes tipos de materiales plásticos o de sus aditivos.

Para la realización de este estudio práctico se han escogido veinte piezas de los siglos XIX y XX pertenecientes al ámbito del diseño industrial y las artes decorativas. La selección de las mismas se ha realizado siguiendo criterios de singularidad, representatividad y en otros casos, debido a los evidentes signos de degradación que presentaban. Las piezas objeto de estudio pertenecen a la Colección Lessa, que atesora obras de gran valor realizadas en los siglos XIX y XX en materiales plásticos, así como a diversas colecciones privadas.

A partir del conjunto de la información obtenida, presentada de manera sistematizada en forma de ficha, en algunas de estas piezas se ha podido identificar la naturaleza del polímero, aditivos y cargas. En otros casos, se plantea la hipótesis de su posible naturaleza.

* * * * *

CASO 1



PEINETA, C. 1876-1902

Técnica de moldeo	Fecha	Origen
Material laminado y termomoldeo	1876 / 1902	Francia
Marcas/ Sellos/ Patentes/ Fabricantes	Diseñadores	Datos complementarios
Marca joyero Charles Peconnet y sello "Mercury head"	Charles Peçonnet (activo 1876 / 1902)	Las marcas están en las partes doradas. El sello "Mercury head" se empleó en Francia para objetos de oro de alta calidad destinados a exportación.

DISCUSIÓN: Se trata de un material sin cargas, obtenido mediante una laminación previa y moldeo con termoformado. Presenta incrustaciones características del moldeo con carey en este periodo. Los datos estudiados permiten apuntar que podría tratarse de carey termomoldeado.

CASO 2



TARJETERO, s. XIX

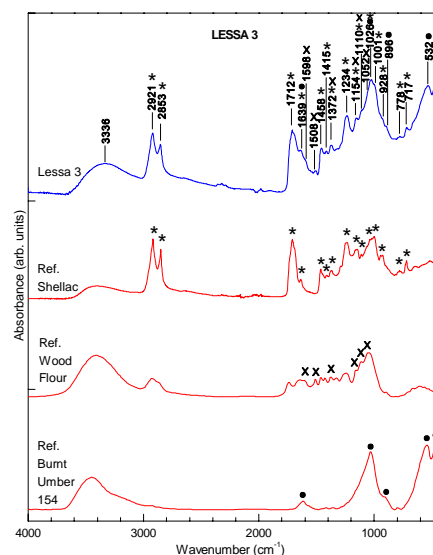
Técnica de moldeo	Fecha	Origen
Material laminado y termomoldeado	Siglo XIX	Desconocido, probablemente GB o Francia
Marcas/ Sellos/ Patentes/ Fabricantes	Diseñadores	Datos complementarios
Ninguna	Desconocido	Técnica decorativa de Picqué (incrustaciones de plata)

DISCUSIÓN: Material obtenido mediante laminación previa y posterior termoformado. No presenta cargas. La fecha de realización y el empleo de la técnica de *picqué* presuponen que se podría tratar de carey termoformado.

CASO 3



MARCO FOTOGRÁFICO DE BISAGRA, DÉCADA DE 1860



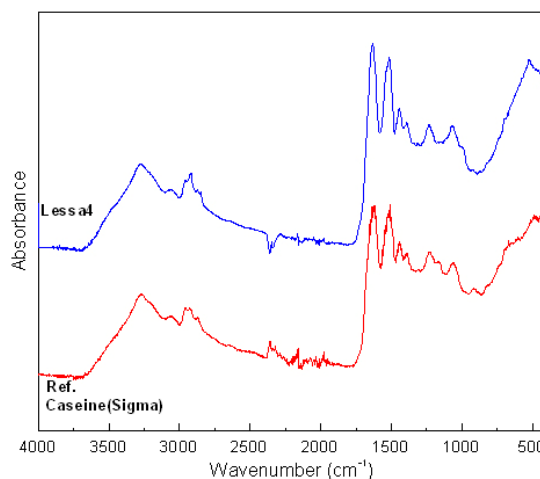
Técnica de moldeo	Fecha	Origen		Marcas/ Sellos/ Patentes/ Fabricantes
Moldeo por compresión	Posterior a 1856	EEUU		"Littlefield, Parson's & Co. Patented October 14, 1856 and April 21, 1857"
Diseñadores	Datos complementarios	Resultados FTIR-ATR		
Desconocido	Marco de dos ambrotipos.	GRUPO	BANDA	NÚM. ONDA CM ⁻¹
	Información en folleto bajo una de las imágenes.	O-H	Tensión	3336
		CH ₃	Tensión	2921
		CH ₂	Tensión	2853
	Habitualmente estos marcos eran moldeados en plástico de goma laca.	CO	Tensión	1727
		CO	Tensión ácido	1712
		CH ₂	Deformación simétrica	1458
		C-O-C	Deformación asimétrica	1372
		C-O-C	Tensión	1234
		C-O	Tensión simétrica	1154

DISCUSIÓN: Marco de ambrotipos moldeado por presión. Posterior a 1856 por las marcas de patentes que presenta, las cuales se refieren a la fabricación de marcos de bisagra mediante empleo de una pasta de moldeo con goma laca. Los análisis realizados por FTIR confirman la presencia de goma laca, serrín (carga) y un pigmento sombra tostada.

CASO 4



TINTERO ESTILO ART-DÉCO



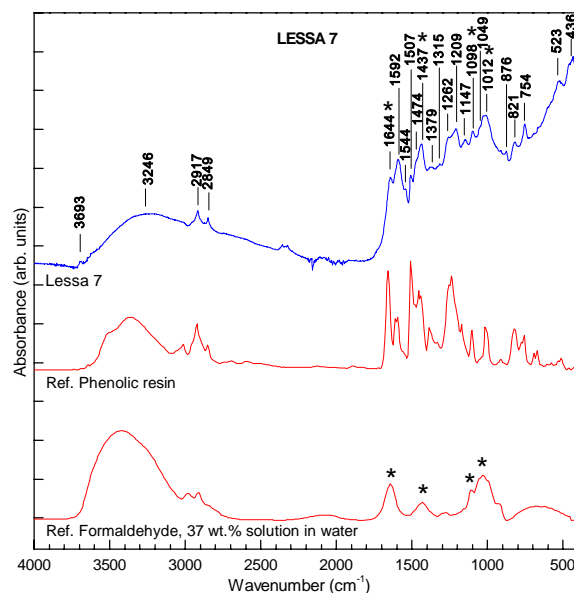
Técnica de moldeo	Fecha	Origen	Marcas/ Sellos/ Patentes/ Fabricantes	
Manufactura mecánica	Década 1930/40	Brasil	Ninguno	
Diseñadores	Datos complementarios	Resultados FTIR-ATR		
Desconocido	Artículos similares presentan diversas pegatinas de fabricantes brasileños. Muestra el aspecto característico del estilo Art-déco. Color verde intenso	GRUPO	BANDA	NÚM. ONDA CM ⁻¹
		N-H	Tensión	3273
		C-H	Tensión	3000-2840
		Amida I	Tensión	1634
		AmidaII	Tensión	1515
		C-H	Deformación	1445

DISCUSIÓN: Se trata de un material manufacturado mecánicamente a partir de un material previamente procesado. Además presenta una intensa coloración con aguadas, característica de los plásticos de caseína-formaldehído. Los análisis FTIR confirman que se trata de un plástico de caseína.

CASO 5



RADIO MODELO X201, c.1936



Técnica de moldeo	Fecha	Origen	Marcas/ Sellos/ Patentes/ Fabricantes	
Probable moldeo por compresión	c.1936	EEUU	"Pilot Radio Corporation"	
Diseñadores	Datos complementarios	Resultados FTIR-ATR		
Atribuido a Jan Streng	Modelo X201	GRUPO	BANDA	NÚM. ONDA CM ⁻¹
		OH	Tensión	3246
		CH ²	Tensión	2917
			asimétrica y simétrica	2849
		C=C (anillo aromático)	Tensión	1644, 1592, 1544, 1507
		CH	Deformación	1474
		-CH2-	Deformación	1437
		OH	Deformación	1379
		Caromático-Caromático-OH	Tensión	1262
		Caromático-O	Deformación	1209
		C-O	Tensión	1098
		OH	Deformación	1012

DISCUSIÓN: Resina termoestable oscura moldeada por presión en los años 30, por lo que se puede apuntar que probablemente se trate de baquelita (fenol-formaldehído). Los resultados FTIR confirman la presencia de una resina fenólica y bandas características del formaldehído necesario para su curado.

CASO 6



DISCO DE GRAMÓFONO VICTOR, C. 1908

Técnica de moldeo	Fecha	Origen
Moldeo por compresión	c. 1908	EEUU
Marcas/ Sellos/ Patentes/ Fabricantes	Diseñadores	Datos complementarios
En la etiqueta figuran diversos números y patentes; la última del 25 de agosto de, 1908. "Cat. number: 4934"	Desconocido	Los discos de gramófono se comienzan a producir en 1887, por Emile Berliner. El plástico de moldeo de goma laca es el material más empleado a partir de 1897 hasta la II Guerra Mundial.

DISCUSIÓN: Discos de gramófono de la primera década del siglo XX. Los números de patente corresponden al sistema constructivo del gramófono (Patente US 896,950), sin referencia al material de los discos. Hasta la II Guerra Mundial los discos se fabricaron con una pasta de goma laca moldeada por compresión, por lo que probablemente se trate este material.

CASO 7



DISPENSADORES DE KAJAL

Técnica de moldeo	Fecha	Origen
Probablemente por colada (marcas fluido del prepolímero)	Manufactura mecánica	1930s/40s
Marcas/ Sellos/ Patentes/ Fabricantes	Diseñadores	Datos complementarios
Ninguno	Desconocido	Objetos de gran peso. Superficie pulida.

DISCUSIÓN: Material termoestable moldeado por colada, apreciable por las vetas conformadas en la entrada del prepolímero en estado viscoso. Tras su curado probablemente se sometieron a un proceso de pulido. Considerando su fecha de manufactura y la coloración que presentan podría tratarse de una resina de colada de fenol formaldehído.

CASO 8

MONTURA DE GAFAS, DÉCADA 1930

Técnica de moldeo	Fecha	Origen
Manufactura mecánica	Década 1930-40	Desconocido
Marcas/ Sellos/ Patentes/ Fabricantes	Diseñadores	Datos complementarios
Ninguno	Desconocido	Gafas características de Le Corbusier, empleadas en la década de 1930-40.

DISCUSIÓN: Montura de gafas manufacturada mecánicamente en la década de 1930-40. Habitualmente en estas décadas las monturas de gafas se fabricaron con acetato de celulosa, ya que resultaba más estable que el nitrato de celulosa. El acetato de celulosa es un material que aún se emplea en la actualidad en la fabricación de monturas de gafas.

CASO 9



HEBILLA C. 1930-40

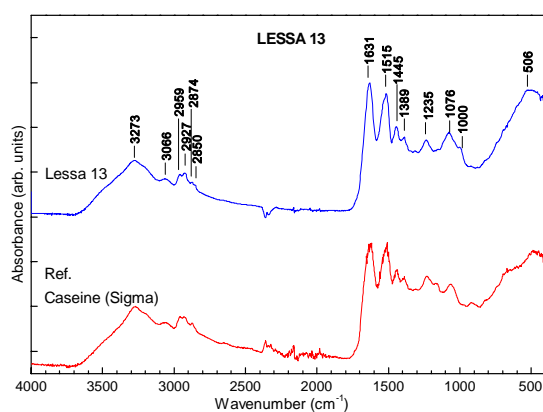
Técnica de moldeo	Fecha	Origen
Probablemente por colada	Década 1930-40	Probablemente EEUU
Marcas/ Sellos/ Patentes/ Fabricantes	Diseñadores	Datos complementarios
Ninguno	Desconocido	Aspecto completamente transparente, que imita el cristal. Superficie muy pulida Dimensiones: 8x8 cm.

DISCUSIÓN: Resina termoestable moldeada por colada en los años 30 a 40. Es transparente y con cierta coloración ámbar, por lo que probablemente se trate de Fenol-formaldehído en su versión para colada (*Catalin*).

CASO 10



CAJA, DÉCADA 1930.



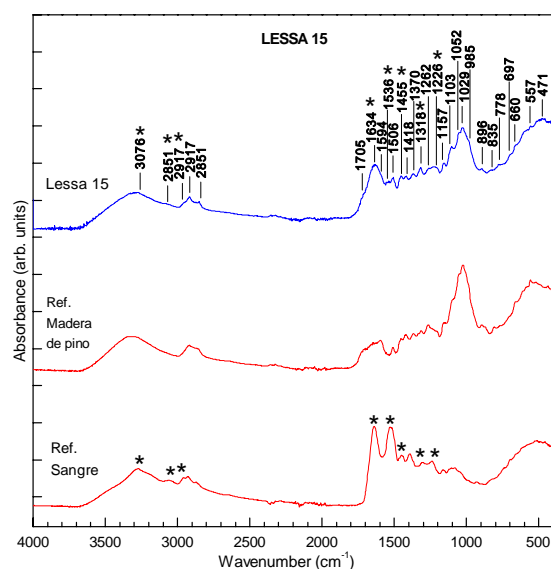
Técnica de moldeo	Fecha	Origen	Marcas/ Sellos/ Patentes/ Fabricantes	
Manufactura mecánica a partir de planchas y cilindros	Década 1930	Brasil	Ninguno	
Diseñadores	Datos complementarios	Resultados FTIR-ATR		
Desconocido	Hecho en Brasil.			
	Ensamblada con tornillos, sin encolar.	GRUPO	BANDA	NÚM. ONDA CM ⁻¹
	Plástico muestra gran decoloración que se puede apreciar en zonas no expuestas a la luz:	N-H	Tensión	3273
		C-H	Tensión	3000-2840
		Amida I	Tensión	1631
		AmidaII	Tensión	1515
	Color lavanda se ha transformado en salmón y el turquesa en verde pálido.	C-H	Deformación	1445
Dimensiones: 13x9,5x9cm.				

DISCUSIÓN: Caja manufacturada mecánicamente a partir de material ya procesado, de los años 30. Presenta una coloración clara y aparentemente sin cargas añadidas, característica distintiva de los plásticos de caseína. El análisis de FTIR confirma la presencia de una proteína, por lo que se trata de caseína formaldehído (otros plásticos proteicos presentan coloraciones oscuras o cargas en su formulación).

CASO 11



CALENDARIO PERPETUO, FINALES S. XIX



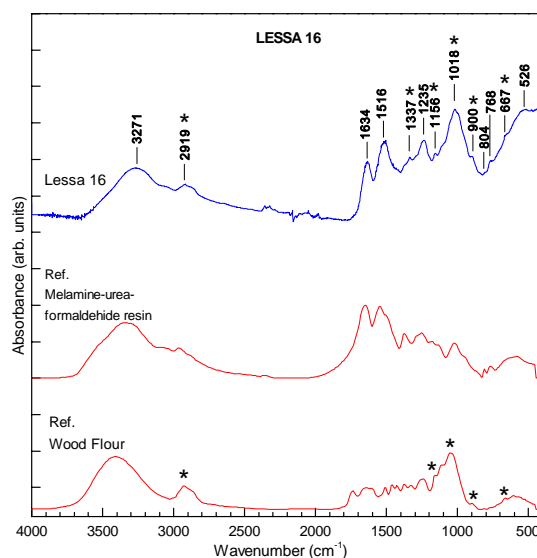
Técnica de moldeo	Fecha	Origen	Marcas/ Sellos/ Patentes/ Fabricantes
Moldeo por compresión	c. 1855-1920	Francia	Ninguna
Diseñadores	Datos complementarios	Resultados FTIR-ATR	
Desconocido	Tipo de pieza característica del moldeo en <i>bois durci</i> , patentado en 1855.	GRUPO	NÚM. ONDA CM ⁻¹
	Puede presentar recubrimiento de barniz goma laca.	NH	Tensión 3076
	No conserva ni el reloj, ni el termómetro ni el barómetro.	CH	Tensión 2917
	Altura: 31 cm.		2851
		Amida I	Tensión 1634
		Amida II	Tensión 1536

DISCUSIÓN: Pieza moldeada por compresión, imitando el acabado del ébano. Presenta carga de serrín, apreciable en la superficie. Muy buen estado de conservación, característico del *bois durci*. El análisis de FTIR ofrece un espectro característico de una proteína (en este caso, la albúmina procedente de la sangre) junto con una carga de madera (serrín, habitualmente de palisandro).

CASO 12



CAJA, C. 1930



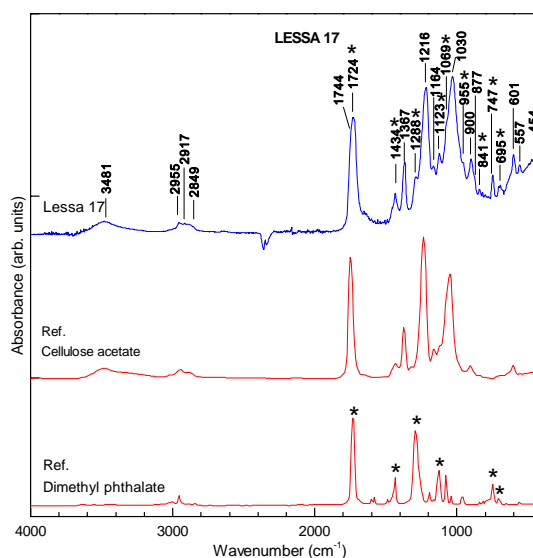
Técnica de moldeo	Fecha	Origen	Marcas/ Sellos/ Patentes/ Fabricantes	
Probable moldeo por compresión	Décadas 1920-30	Gran Bretaña	"Bandalasta - Coracle - made in England"	
Diseñadores	Datos complementarios	Resultados FTIR-ATR		
Desconocido	<i>Bandalasta</i> , nombre comercial de la resina de urea/tiourea formaldehído producida en Gran Bretaña	GRUPO	BANDA	NÚM. ONDA CM ⁻¹
		CH	Tensión	2900
		Amida I	Tensión	1634
		Amida II		1516
		CO		1040

DISCUSIÓN: Resina termoestable moldeada por compresión, con una coloración clara, imposible de obtener con el fenol formaldehído. Fabricada en Gran Bretaña, con la marca “Bandalasta”, cuya comercialización se inicia en los años 20. Habitualmente se emplea para designar piezas de urea/tiourea formaldehído. En FTIR, la superposición de bandas del polímero y la carga no permite diferenciar si realmente se trata de una urea/tiourea formaldehído o de una urea/melamina formaldehído. Formulada con una carga probablemente celulósica, pero muy lignificada, por lo que se compara con un espectro de referencia de polvo de madera.

CASO 13



MUÑECO ARTICULADO, 1930-40



Técnica de moldeo	Fecha	Origen	Marcas/ Sellos/ Patentes/ Fabricantes
Probablemente, piezas moldeadas por inyección y unidas	Década 1940	Gran Bretaña	"Made in England"
Diseñadores	Datos complementarios	Resultados FTIR-ATR	
Desconocido	Ninguno	GRUPO	NÚM. ONDA CM ⁻¹
		OH	3481
		CH ₂ y CH ₃	3000-2840
		C=O	1744
		CH ₃	1367
		C=O y C-O	1216
		C-O	1069
		(éter)	
		C-O	1030
		(éster)	

DISCUSIÓN: Termoplástico moldeado por inyección en Gran Bretaña, c. 1940. No se disponen de más datos acerca de la pieza, que se encuentra en buen estado de conservación. El análisis FTIR revela la presencia de acetato de celulosa y di-metil ftalato, uno de los plastificantes más empleados en su procesado.

CASO 14



CAJA, c.1920

Técnica de moldeo	Fecha	Origen
Caja manufacturada mecánicamente a partir de una lámina fina	c.1920	EEUU
Marcas/ Sellos/ Patentes/ Fabricantes	Diseñadores	Datos complementarios
Ninguna	Desconocido	Muestra una grave oscurecimiento interior. Presenta marcas características del corte con cuchilla para la obtención de láminas finas a partir del material en bloque.

DISCUSIÓN: Caja de los años 20, que imita el acabado del marfil. Presenta un gran oscurecimiento en el interior, probablemente debido a la concentración de vapores ácidos en su interior. Presenta marcas muy características del corte con cuchilla, técnica que habitualmente se empleaba en la obtención de láminas finas de nitrato de celulosa a partir del material en bloque.

CASO 15



MEDALLA DE MOZART, C. 1908-20

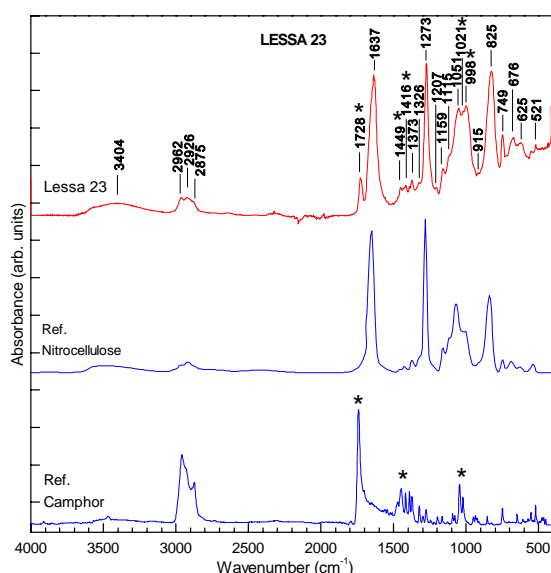
Técnica de moldeo	Fecha	Origen
Probable moldeo por compresión	Entre 1908 y 1920, aunque el molde es anterior	Francia
Marcas/ Sellos/ Patentes/ Fabricantes	Diseñadores	Datos complementarios
Marca en forma de ala a la derecha del cuello	Desconocido	Medallón habitualmente fabricado en Bois Durci. Probablemente fabricado por MION, empleando moldes de A. Latry & Cie.

DISCUSIÓN: Este tipo de medallas habitualmente se realizó con *bois durci*, uno de los plásticos más apreciados. Sin embargo, con el fin de imitar a éstos, también se han empleado sus mismos moldes décadas después, con otras pastas de moldeo. Las muestras de esta medalla son solubles en etanol, por lo que este material no puede ser *bois durci*. Probablemente se trate de una pasta de shellac con carga de serrín.

CASO 16



MANGO DE PARAGUAS, C. 1940



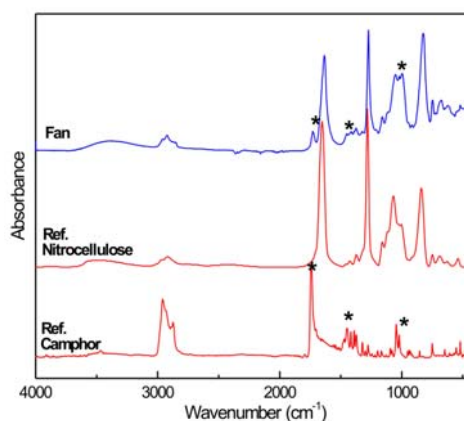
Técnica de moldeo	Fecha	Origen	Marcas/ Sellos/ Patentes/ Fabricantes			
Moldeo por soplado	1938- 1942 o tras II guerra mundial	Japón	Ninguna			
Diseñadores	Datos complementarios	Resultados FTIR-ATR				
Desconocido	Mango con pasta de relleno de otro material en el interior. Tela con la marca "NYLON": producido en EEUU entre 1938-42. Su producción se dedica tan sólo a fines bélicos durante la II Guerra Mundial. Tras ella, comienza a emplearse nuevamente.	GRUPO	BANDA		NÚM. ONDA	
					CM ⁻¹	
		OH	Tensión		3404	
		CH ₂	Tensión asimétrica y simétrica		3000-2840	
		NO2	Tensión asimétrica		1637	
		NO ₂	Tensión simétrica		1273	
		C-O (éter)	Tensión asimétrica		1051	
		N-O	Tensión simétrica		825	
		NO ₂	Deformación		749 y 676	

DISCUSIÓN: Mango de paraguas moldeado por soplado, lo que acota en gran manera la identificación. Tras su moldeo, se rellenó su interior con una pasta, probablemente para conferirle mayor resistencia y peso. Dado que está realizado con Nylon, cuya producción en la II Guerra Mundial fue restringida a usos militares, necesariamente es anterior (1938-42) o posterior a ésta. Aunque inicialmente estaba catalogada como acetato de celulosa, muestra un espectro FTIR característico del nitrato de celulosa.

CASO 17



ABANICO, C. 1910



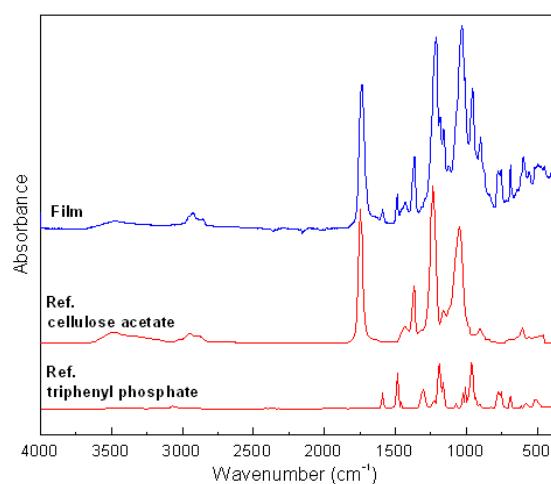
Técnica de moldeo	Fecha	Origen	Marcas/ Sellos/ Patentes/ Fabricantes	
Manufactura mecánica a partir de material previamente procesado	c. 1910	Desconocido	Ninguna	
Diseñadores	Datos complementarios	Resultados FTIR-ATR		
Desconocido	Muestra amarilleamiento y deformaciones por posible pérdida de plastificante	GRUPO	BANDA	NÚM. ONDA CM ⁻¹
		OH	Tensión	3393
		CH ₂	Tensión	3000-2840
			asimétrica y simétrica	
		NO ₂	Tensión	1634
			asimétrica	
		NO ₂	Tensión simétrica	1273
		C-O (éter)	Tensión	1051
			asimétrica	
	N-O	Tensión simétrica	824	
	NO ₂	Deformación	748 y 676	

DISCUSIÓN: Abanico de principios del siglo XX, obtenido mediante manufactura mecánica a partir del material previamente procesado. Muestra la deformación habitual de los plásticos que han perdido gran parte de plastificante. El espectro FTIR confirma la presencia de *nitrate de celulosa*, así como del alcanfor empleado como plastificante.

CASO 18



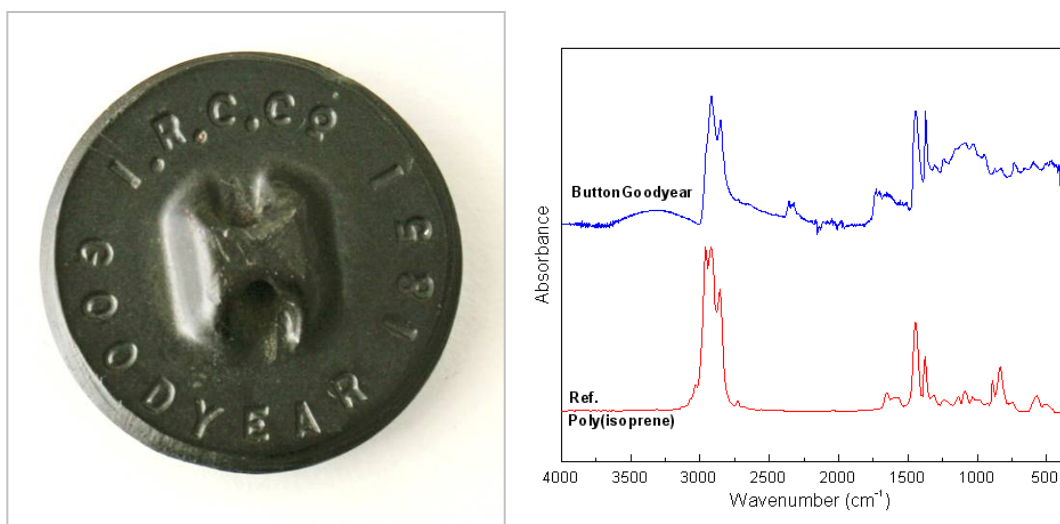
PELÍCULA 16 MM.



Técnica de moldeo	Fecha	Origen	Marcas/ Sellos/ Patentes/ Fabricantes	
Desconocida	Posterior a 1958, fecha de realización de la película	España	Etiqueta con nombre de la película “Nosotros los niños prodigio”	
Diseñadores	Datos complementarios	Resultados FTIR-ATR		
Desconocido	La película desprende un fuerte olor a vinagre, lo que es característico del “síndrome del vinagre” que afecta al acetato de celulosa	GRUPO	BANDA	NÚM. ONDA CM ⁻¹
		OH	Tensión	3468
		CH ₂ y CH ₃	Tensión simétrica y asimétrica	3000-2840
		C=O	Tensión	1737
		CH ₃	Deformación en el plano	1366
		C=O y C-O	Tensión	1214
		C-O (éter)	Tensión asimétrica	1064
		C-O (éster)	Tensión	1032

DISCUSIÓN: Película posterior a 1958. Actualmente desprende un intenso olor a vinagre ('síndrome del vinagre') resultante de la formación de ácido acético a partir de la degradación del *acetato de celulosa*. El espectro obtenido mediante FTIR confirma su presencia, así como del *trifenil fosfato* empleado como plastificante.

CASO 19



BOTÓN, s. XIX

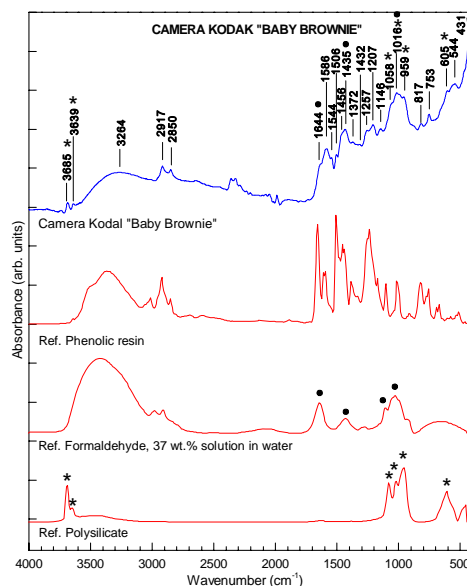
Técnica de moldeo	Fecha	Origen	Marcas/ Sellos/ Patentes/ Fabricantes	
Probable moldeo por presión	s. XIX (posterior a 1851)	EEUU	Presenta la inscripción del fabricante: “Goodyear 1851- I.R.C.C. e”	
Diseñadores	Datos complementarios	Resultados FTIR-ATR		
Desconocido	Aspecto de ebonita. Presenta eflorescencias anaranjadas. La marca Goodyear puede corresponder a una fabricación con caucho vulcanizado	GRUPO	BANDA	NÚM. ONDA CM ⁻¹
		=C-H	Tensión	3040
		C-H ₂ y CH ₃	Tensión	3000-2840
		C-H ₃	Sobretono	2730
		C=C	Tensión	1663
		C-H ₂	Deformación	1450
		C-H ₃	Deformación	1374
		=C-H	Aleteo	834

DISCUSIÓN: Botón moldeado por presión, posterior a 1851 por la marca que presenta en el reverso, en la que aparece 'Goodyear' y la fecha '1851' en referencia a la patente de Goodyear sobre el caucho vulcanizado. Se trata de un plástico oscuro y en la lupa binocular se aprecian algunas eflorescencias anaranjadas que podrían corresponder al azufre empleado en el proceso de vulcanización. Asimismo, en el espectro FTIR se aprecian las bandas características del poli(isopreno) o caucho natural.

CASO 20



CÁMARA FOTOGRÁFICA, c. 1930-40.



Técnica de moldeo	Fecha	Origen	Marcas/ Sellos/ Patentes/ Fabricantes		
Probable moldeo por compresión	Fabricada en EEUU. entre 1934-1941 y en GB entre 1948 y 1952	EEUU	Inscripción “Baby Brownie”. En la base: “Made in USA. Eastman Kodak”		
Diseñadores	Datos complementarios	Resultados FTIR-ATR			
Walter Dorwin Teague	Patente US 2,059,827 (1936) y patentes de diseño 92,830 (1934), y 96,350 (1935). Estas cámaras se fabricaron empleando fenol-formaldehído (baquelita)	GRUPO	BANDA	NÚM. ONDA CM ⁻¹	
		OH	Tensión	3264	
		CH2	Tensión	2917	
			simétr. y asimétr.	2850	
		C=C (anillo aromático)	Tensión	1634, 1586, 1544, 1506	
		CH	Deformación	146	
		-CH2-	Deformación	1432	
		OH	Deformación	1372	
		Caromático-Caromático-OH	Tensión	1257	
		Caromático-O	Deformación	1207	
		C-O	Tensión	1149	
		OH	Deformación	1016	

DISCUSIÓN: Cámara fotográfica fabricada en una resina termoestable moldeada por compresión. Fue producida por la casa Kodak en EEUU entre 1934 y 1941 (en años posteriores su fabricación se traslada a Gran Bretaña). Sus patentes se refieren tan sólo a la construcción y no al material. Multitud de informaciones disponibles se refieren a su fabricación en fenol formaldehído. En su espectro FTIR se aprecian bandas características de la resina fenólica y el formaldehído, así como de la presencia de polisilicatos (asbesto) empleados habitualmente como carga.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1▪ El plástico se ha convertido uno de los materiales artísticos más destacados del Arte del siglo XX, caracterizado por la investigación matérica y por la incorporación de materiales no destinados a uso artístico. Entre las razones de su uso se encuentran sus novedosas cualidades estéticas, su versatilidad, su bajo coste, sus connotaciones conceptuales y una cierta agilización en el proceso creativo. Habitualmente los plásticos se emplean en piezas o esculturas tridimensionales, en instalaciones y, excepcionalmente, en obra bidimensional. Además, los nuevos plásticos permiten nuevas formas artísticas como son las esculturas hinchables, o se llegan a incorporar, incluso, en el ámbito del *ready-made* o del *happening*.

Tal y como se ha evidenciado en esta Memoria, los materiales plásticos aparecen por primera vez en el ámbito artístico a principios del siglo XX de un modo completamente casual, con los primeros *ready-mades* que incorporan objetos cotidianos fabricados en plástico. Sin embargo, la verdadera irrupción de estos nuevos polímeros se produce con las aportaciones del Constructivismo y la Bauhaus en las primeras décadas del siglo XX, en la que se emplearán plásticos semi-sintéticos y, posteriormente, sintéticos. Tras la II Guerra Mundial, otros muchos plásticos sintéticos entran en los hogares europeos y norteamericanos; de modo paralelo se producirá su eclosión el contexto artístico de los años 60. En esta década se ponen de manifiesto sus múltiples vertientes expresivas. Ya en los años 80, y plenamente en los 90, se produce una cierta “normalización” en su uso, incorporándose plenamente al lenguaje artístico contemporáneo.

Con la llegada de los plásticos al ámbito artístico se producen interesantes sinergias entre el Arte Contemporáneo y el campo científico-técnico; algunos artistas comienzan a trabajar con químicos o técnicos de la industria de los plásticos, los cuales aportan soporte técnico a la creación de sus piezas.

2▪ La preocupación de los artistas en cuanto a la conservación de sus obras en plástico ha sido muy dispar; no obstante, queda patente la gravedad actual de esta problemática. Multitud de piezas artísticas, algunas de gran relevancia, presentes en

museos o colecciones muestran actualmente un importante grado de degradación, habiéndose llegado, incluso, a su completa destrucción; esta nueva problemática ha planteado la necesidad de la fabricación de réplicas de estas obras dañadas.

3▪ Los plásticos son mezclas complejas en las, que además del polímero, están presentes otros muchos aditivos, tales como cargas, plastificantes, estabilizantes, espumantes, desmoldeantes, retardadores de la llama y sustancias colorantes. En muchos casos, la presencia de éstos determinará la utilidad práctica del polímero y su capacidad para ser procesado. También en muchos casos, su adición condicionará el comportamiento del material a largo plazo; en este sentido será especialmente relevante la presencia de plastificantes y cargas.

La presencia de ciertas cargas, adicionadas a la mezcla polimérica con el fin de reducir su precio, facilitar su procesado o mejorar sus propiedades finales, puede también condicionar la degradación del plástico. En ocasiones, esta estabilidad también se verá alterada por la presencia de impurezas metálicas en el polímero, las cuales pueden actuar como catalizadores de la degradación. Asimismo, la adición de plastificantes, habitualmente empleados con el fin mejorar el procesado o la flexibilidad del polímero, resulta de especial relevancia en plásticos muy plastificados y será muy determinante en cuanto a su conservación.

4▪ El desarrollo de los diferentes sistemas de moldeo ha estado profundamente vinculado al avance de la industria de los plásticos y, en algunos casos, ha sido decisivo para algunos de ellos. Los primeros materiales de moldeo se procesaban con métodos sencillos, aprovechando sus cualidades termoplásticas; posteriormente, con la aparición de plásticos con nuevas propiedades, estos sistemas se fueron perfeccionando y ampliando hasta llegar a la gran variedad disponible tras la II Guerra Mundial: moldeo por colada, compresión, inyección, extrusión, termomoldeo, soplado y calandrado. Por sus características propias, cada tipo de plástico puede ser procesado según uno o varios tipos de moldeo, por lo que el conocimiento de estos procesos y la identificación de las marcas asociadas a éstos contribuirán a la identificación de su composición material.

5▪ Tal y como ha quedado patente en los Capítulos IV a VI, el desarrollo tecnológico de los materiales plásticos ha estado notablemente propulsado por las circunstancias económicas e históricas de los siglos XIX y XX. Inicialmente, la necesidad de sustituir a materiales caros, de difícil obtención o complejo procesado, impulsó la búsqueda de los primeros materiales semi-sintéticos. Algunos de ellos comenzaron a emplearse como sustitutos de éstos, imitando sus diseños y cualidades y popularizando usos hasta el momento sólo accesibles para ciertas clases sociales.

Además, otros plásticos semi-sintéticos y sintéticos adquirieron mayor relevancia industrial por las nuevas propiedades que aportaban, todo ello apoyado en la mejora de su conocimiento científico. En este sentido, también resultan muy determinantes las necesidades reclamadas por la industria bélica y de las telecomunicaciones, para las que la síntesis y el desarrollo tecnológico de estos plásticos resultaban fundamentales, permitiendo nuevos usos, formas y aplicaciones hasta el momento imposibles de lograr mediante los materiales conocidos hasta la fecha.

6▪ Los grandes cambios sociales asociados a la síntesis de nuevos polímeros y al desarrollo de nuevos materiales plásticos, ha marcado un hito en la Historia de la Tecnología. La literatura científica y tecnológica de finales del siglo XIX y de la primera mitad del siglo XX así lo evidencia, caracterizada por una euforia ante la llegada de estos nuevos materiales. Dentro de estas fuentes documentales, son especialmente interesantes las patentes de invención y de diseño. La investigación llevada a cabo en esta Tesis ha puesto en valor su empleo como fuente documental, así como las informaciones que en ellas se recogen.

Este tipo de documentos pueden aportar datos de gran interés para el estudio del desarrollo tecnológico de los diferentes polímeros, así como de las piezas plásticas producidas en los siglos XIX y XX; de su consulta se extraen datos relacionados con su composición material, su fecha de fabricación u otros datos relevantes para su catalogación (inventor, diseñador, nacionalidad, etc.). No obstante, hay que señalar que en otros casos estas fuentes documentales presentan ciertas limitaciones derivadas del error en el proceso de solicitud, la ambigüedad de los datos proporcionados o los problemas en la interpretación de las marcas de patente.

La consulta de estas fuentes de información requiere de una metodología de búsqueda y recuperación muy específica, que se apoya en diversos recursos electrónicos actualmente disponibles *on-line*. Sin embargo, no existía hasta la fecha ninguna metodología diseñada específicamente para facilitar el acceso a este tipo de documentos. Con tal fin, se ha elaborado y presentado una sistemática de búsqueda y recuperación mediante el empleo de las herramientas actuales. La eficacia de la metodología propuesta ha hecho posibles recuperar relevantes patentes antiguas relacionadas con la producción de diversos plásticos y la tecnología asociada a su producción. Muchas de estas patentes se aportan en los Anexos III a V de esta Memoria.

Hay que señalar que la metodología propuesta para búsqueda de antiguas patentes puede ser aplicable al estudio de otros materiales, procesos tecnológicos o piezas de tanto de este periodo histórico como posteriores.

7▪ El pormenorizado estudio realizado sobre la historia y la tecnología asociada a la producción de los diferentes materiales plásticos ha permitido conocer en profundidad las aplicaciones principales de cada plástico, los hitos de su desarrollo tecnológico, las tipologías de piezas más relevantes, el estudio de las diferentes marcas comerciales asociadas a la historia de cada polímero y los problemas técnicos planteados por su procesado. En este sentido, la numerosa documentación aportada en esta Memoria, además de contribuir al estudio de las piezas que aquí se presenta, pretende ser una aportación de utilidad para el conocimiento tecnológico de otras piezas plásticas de este periodo histórico.

8▪ Al igual que otros materiales orgánicos, los diversos plásticos estudiados sufren deterioros asociados a procesos de fotodegradación, oxidación, degradación térmica, hidrólisis y biodegradación. Especialmente importantes son los derivados de la composición específica de este tipo de materiales (polímero, aditivos y cargas). Como ya se ha explicado en esta Tesis, la mayoría de estas degradaciones son irreversibles, y algunas de ellas, autocatalíticas.

Especialmente importantes son los efectos producidos por la migración de sustancias plastificantes, siendo éste uno de los deterioros más característicos de los plásticos semi-sintéticos y sintéticos con alto grado de plastificación. Este tipo de degradación alterará las propiedades mecánicas del material (aumento de la rigidez, deformaciones, grietas), iniciándose desde el interior de la pieza y provocando la

aparición de adhesividad residual así como depósitos de difícil eliminación. También la presencia de partículas o elementos metálicos pueden originar o catalizar la degradación del polímero.

Otro de los factores característicos de la degradación de algunos materiales plásticos es la emisión de vapores orgánicos de carácter ácido que pueden provocar graves daños sobre piezas adyacentes. Otro deterioro característico de algunos plásticos es su agrietamiento por la acción del entorno (por efecto de los disolventes y, puntualmente, de la humedad).

También algunos plásticos sufren graves cambios de coloración con diferentes resultados: en algunos se produce un evidente amarilleamiento, mientras que en otros, el fenómeno apreciado es una decoloración inducida por el efecto de la luz o de la humedad. Además, las piezas pueden presentar daños por la manipulación de los objetos o por actuaciones erróneas, tales como inadecuados procesos de limpieza.

9▪ Muchas de las piezas estudiadas en esta Tesis son un claro ejemplo de la problemática anteriormente descrita. Así, se han analizado numerosos casos reales de piezas con signos evidentes de degradación; algunos de los efectos observados están relacionados con la propia naturaleza del plástico, mientras que otros se derivan de manipulaciones inadecuadas, tratamientos de restauración incorrectos o condiciones de almacenamiento inapropiadas.

Del estudio realizado se puede concluir que la problemática que presentan estas piezas no puede ser solventada mediante tratamiento de restauración alguno, ya que en la mayoría de casos se han provocado profundos cambios o alteraciones en las propiedades físico-químicas de la pieza, por lo que los únicos tratamientos posibles se sitúan en el ámbito de la conservación preventiva. En este sentido, resulta especialmente relevante la adecuación de las condiciones de almacenaje a la naturaleza del plástico.

En este sentido, existen determinadas actuaciones muy sencillas y que pueden contribuir a su mejor conservación: en el caso de plásticos cuya degradación genere compuestos volátiles de carácter ácido, es recomendable el empleo de sustancias adsorbentes, tales como las zeolitas o el carbón activado, así como establecer una

rutina de inspección de la pieza y control de la eficacia del adsorbente. También es necesario limitar el empleo de adhesivos que contengan disolventes orgánicos así como el uso de éstos en tratamientos de limpieza.

En el caso de materiales plásticos con un elevado grado de plastificación, también se debe prestar especial atención a las condiciones en las que se almacene. Con el fin de evitar las graves consecuencias de la adhesividad residual generada por la migración del plastificante, estos objetos han de estar protegidos del polvo con el propósito de evitar su retención superficial.

Por último, el desmontaje piezas susceptibles de sufrir deterioro es una operación sencilla que permitirá una mejor inspección y control de su estado de conservación, puesto que, como ya se ha indicado, algunas degradaciones se inician en el interior del plástico y no son visibles hasta que lo afectan en su totalidad.

10• La identificación de los plásticos resulta fundamental para la aplicación de adecuadas estrategias de conservación ya que, como se ha visto anteriormente, algunos plásticos son intrínsecamente inestables o generan productos de degradación que pueden deteriorar a las piezas almacenadas en su proximidad. Además, la identificación material resulta fundamental para la correcta catalogación de la pieza ya que, en ocasiones, la presencia de un tipo de polímero o sistema de moldeo permite situarlo en un contexto cronológico determinado. Contrastando con esta necesidad, la investigación realizada ha evidenciado los problemas de catalogación de estas piezas en el ámbito de los museos y colecciones, en las que frecuentemente aparecen identificadas con términos imprecisos.

Este proceso de identificación ha de realizarse en base a una combinación de datos, técnicas y ensayos. Algunos de ellos permiten hacer una primera acotación, tras la cual es posible acudir a técnicas o ensayos más precisos.

11• Como se demostró en la investigación realizada en esta Tesis, existen ciertos datos históricos o características propias de la pieza que permiten realizar esta acotación preliminar: en este sentido, se pueden acudir a datos como el color, la opacidad, el olor, el tipo de degradación y diversas marcas que pudiera presentar (marcas del proceso de moldeo, comerciales o de patente). Sin embargo, también se ha constatado que este tipo de información en ocasiones también puede inducir a error:

imitaciones en el acabado de las piezas, contaminaciones en el olor o confusiones en cuanto a las marcas comerciales, ya que la correspondencia marca-polímero no siempre se ha mantenido invariable.

12▪ En la actualidad existen diferentes técnicas analíticas que resultan adecuadas para la identificación de los materiales plásticos. En el ámbito de la investigación realizada se ha utilizado la espectroscopía FTIR, ya que ésta aporta datos muy relevantes para la identificación del polímero, de sus aditivos o cargas. No obstante, los datos proporcionados por esta técnica deben situarse en un amplio contexto que contemple la historia, la tecnología y las características de la pieza, lo que permitirá una correcta interpretación de los resultados obtenidos.

La sistemática de identificación propuesta en esta investigación se ha validado mediante su puesta en práctica en la identificación de piezas plásticas de diferentes colecciones. De este modo, en algunos casos se han podido establecer hipótesis de su posible naturaleza mediante el estudio de sus características o el conocimiento de su tecnología de fabricación. En otros casos, dichas hipótesis también han podido ser confirmadas mediante el empleo de la espectroscopía FTIR, gracias a la cual se ha podido identificar el polímero y, en ocasiones, plastificantes, cargas u otros aditivos.

* * * * *

NUEVAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN ABIERTAS

La conclusiones derivadas de esta Memoria abren, a su vez, nuevas vías de investigación: en primer lugar, y siguiendo con la metodología empleada en esta Tesis, resulta lógica la continuación con el estudio de los innumerables plásticos sintéticos producidos con posterioridad al año 1945, época en las que se desarrollan otros polímeros con importante presencia en colecciones.

Además, dado que esta Tesis ha evidenciado los frecuentes daños que muestran algunas piezas debidos a inadecuados tratamientos de limpieza y la escasez de información específica y actualizada al respecto, resultaría necesario abrir una nueva vía de investigación que plantee dicha problemática.

En este sentido, debería abordarse en primer término la problemática que plantea la limpieza de plásticos en el ámbito de su mantenimiento rutinario, estableciendo las pautas periódicas de limpieza más adecuadas para cada tipo de plástico. Asimismo, resultaría conveniente abordar el tema de las limpiezas puntuales que tienen como fin la eliminación de depósitos de degradación (por ejemplo, por migración de plastificantes) de manera segura para la pieza tratada.

* * * * *

BIBLIOGRAFÍA

ABEN, K.H. 'Conservation of Modern Sculpture at the Stedelijk Museum, Amsterdam'. *From Marble to Chocolate: The Conservation of Modern Sculpture. Tate Gallery Conference*, London: Archetype, 1995, pp. 104-109.

ACADEMIE DES SCIENCES. *Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences*. Tomo 98. París: Gauthier-Villars, 1884.

ACRES, J. 'Seeing A Problem Through: 'Perspex' The First Sixty Years'. *Plastiquarian*, n.14, winter 1994/5, pp. 8-9.

ALLEN, H. *The house of Goodyear: Fifty years of men and industry*. Cleveland: Corday&Gross, 1949.

ALLEN, N. S. 'Action of Light on Dyed Pigmented Polymers' en ALLEN, N.S.; EDGE, M.; HORIE, C.V. (Eds.) *Polymers in Conservation*. Cambridge Royal Society of Chemistry, 1992, pp. 104-192.

ALLEY, R. *Catalogue of the Tate Gallery's Collection of Modern Art other than Works by British Artists*. London: Tate Gallery and Sotheby Parke-Bernet, 1981.

AREIZAGA, J.; CORTÁZAR, M.M.; ELORZA, J.M.; IRUIN, J.J. *Polímeros*. Madrid: Síntesis, 2002.

ARIAS PÉREZ-ILZARBE, E. *Introducción a la Propiedad Industrial* (Ponencias y escritos de la OEPM), disponible en www.oepm.es [último acceso: 5 Enero de 2008].

ARMAN. *Arman* [exposición]. Centro Cultural de la Fundación La Caixa, 19 enero-1 abril 2001. Barcelona: Fundación la Caixa, 2001.

ATEK, D.; BELHANECH-BENSEMRA, N. 'FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly(vinyl chloride)', *European Polymer Journal*, n.41, 2005, pp. 707-714.

ATKINS, R. *Artspeak: A Guide to Contemporary Ideas, Movements, and Buzzwords*. New York: Abbeville Press, 1990.

AUDEMARS, G. *Obtaining and Treating Vegetable Fibres*. Patente GB 283. 17 de Abril 1855.

BAEKELAND, L.H. 'The invention of celluloid' *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1914, vol. 6, n. 2, pp.90-91.

BAEKELAND, L.H.: 'The Chemical Constitution of Resinous Phenolic Condensation Products'. *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 5, 1913, pp. 506-508.

BAEKELAND, L.H. *Method of Making Insoluble Products of Phenol and Formaldehyde*. Patente US 942,699. 7 de Diciembre de 1909 [A].

BAEKELAND, L.H. 'The Synthesis, Constitution, and Uses of Bakelite'. *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1909, vol. 1, pp. 149-161 [B].

BAEKELAND, L.H. *Condensation Product and Method of Making Same*. Patente US 942,809. 7 de Diciembre de 1909 [C].

BAEKELAND, L.H. *Condensation Product of Phenol and Formaldehyde and Method of Making Same*. Patente US 942,700. 7 de Diciembre de 1909 [D].

BAEKELAND, L.H. *Abrasive Composition and Method of Making the Same*. Patente US 942,808. 7 de Diciembre de 1909 [E].

BAEKELAND, L.H. *Method of Indurating Fibrous and Cellular Material*. Patente US 949,671. 15 de Febrero de 1910 [A].

BAEKELAND, L.H. *Container for Food Products*. Patente US 957,137. 3 de Mayo de 1910 [B].

BAEKELAND, L.H. *Impregnated Coil and Method of Making the Same*. Patente US 1,213,726. 23 de Enero de 1917.

BANN, S. *The tradition of constructivism*. London: Thames and Hudson, 1974.

BASSLER, R. 'Lenticular Polyester Resin Sculpture: Transparency and Light'. *Leonardo*, vol. 5, n. 3, summer 1972, pp. 193-198.

BATCHELOR, D. 'Contenedores de líquidos'. *Tony Cragg: Signs of Life* [exposición] CAC Málaga, Centro de Arte Contemporáneo de Málaga, 31 mayo-7 septiembre 2003. Málaga: CAC Málaga, 2003, pp. 375-383.

BAWDEN, J. *Arte y Artesanía con Papel Maché*. Madrid: Anaya, 1991.

BEAULAH, K.: 'Celluloid Figurines'. *Plastiquarian*, n.5, Spring 1990, pp.13.

BEERKENS, L. 'Plastics in Modern Art' en VAN OOSTEN, T., SHASHOUA, Y.; WAENTING, F. (eds.). *Plastics in Art; History, Technology and Preservation*. München: Siegl, 2002, pp.7-17.

BELTRAN, M.; MARCILLA, A. 'Fourier Transform Infrared spectroscopy applied to the study of PVC decomposition', *European Polymer Journal*, 33, 1997, pp. 1135-1142.

BENNET, B. 'Perspex Jewellery'. *Plastiquarian*, number 15, Winter, 1995/96.

BERINS, M. L. *SPI plastics engineering handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc.* Massachussets: Kluwer Academic Publishers, 1991.

BERY, B. (ed.) 'Inherent Vice: The Replica and its Implications in Modern Sculpture Workshop,' held at Tate Modern, 18-19 October 2007. *Tate Papers*, n.8, Autumn 2007. Disponible en <http://www.tate.org.uk/research/tateresearch/tatepapers/07autumn/> [último acceso: 7 de febrero de 2010]

BHOWMICK, A.K.; HALL, M.M., BENAREY, H.A. *Rubber products manufacturing technology*. New York: Marcel Dekker, 1994

BIEFER, M. ; ZGRAGGEN, B. *Prophecies no. 27*. Brighton: Elwick Grover Aicken, 1991.

BILLMEYER, F.W. *Ciencia de los Polímeros*. Barcelona: Reverté, 1978.

BLANK, S. 'An Introduction to Plastics and Rubbers in Collections'. *Studies in Conservation*, n. 35, 1990, pp. 53-63.

BLINDER, A.S. *Economic Policy and the Great Stagflation*. New York: Academic Press, 1979

- BOCKMANN, F. *Celluloid: Its Raw Material, Manufacture, Properties and Uses* (edic. Orig. 1907). Charleston: Biblio Bazaar, 2008.
- BOETTGER, S. *Earthworks: Art and the Landscape of the Sixties*. Berkeley: University of California Press, 2004.
- BORKIN, J. *The Crime and Punishment of IG Farben*. New York: Free Press, 1978.
- BOURDON, D. 'Plastic Man meets Plastic man'. *New York Magazine*, 10 de Febrero de 1969, pp. 44-46.
- BRACHERT, E. 'Compression Moulding and Injection Moulding' en VAN OOSTEN, T., SHASHOUA, Y.; WAENTING, F. (eds.): *Plastics in Art; History, Technology and Preservation*. München: Siegl, 2002.
- BRAUN, D.: *Simple Methods for identification of Plastics*. Cincinnati: Hanser Gardner Publications, Inc., 1999.
- BREEK, R.; FROENTJES, W. 'Application of pyrolysis gas chromatography on some of Van Meegeren's faked Vermeers and Pieter de Hooghs'. *Studies in Conservation*, vol. 20, 1975, pp.183-189.
- BROWNING, B.L. *Analysis of paper*. New York-Bassel: Marcel Dekker, 1977.
- BRYCE, D.M. *Plastic Injection Molding: Material Selection and Product Design Fundamentals*. Michigan: SME, 1997.
- BRYDSON, J.A. *Plastic Materials* (5ª edic.).Oxford: Butterworth-Heinemann, 1989.
- BUCHHOLZ, H.: *Process of Making molded articles*. Patente US 1,810,126. 16 de Junio, 1931.
- BURNS, B. 'The Gutta Percha Company'. *The Gutta Percha Company History of the Atlantic Cable & Undersea Communications*. Disponible en <http://www.atlantic-cable.com/Article/GuttaPercha/index.htm> [último acceso: 14 de febrero de 2009]
- CABANNE, P. *Dialogues with Marcel Duchamp*. New York: Viking, 1971.
- CANADIAN CONSERVATION INSTITUTE: 'The Beilstein test: screening organic and polymeric materials for the presence of chlorine, with examples of products tested'. *CCI notes* 17/1. Ottawa: CCI, 1993.
- CAPPITELI, F.; SHASHOUA, Y.; VASSALLO, E. (eds.) 'Macromolecules in Cultural Heritage', en *Macromolecular Symposia*, vol. 238, n.1, 2006, pp. 1-104.
- CARPENTER, W.B. *Process of, and Apparatus for, Molding Hollow Forms of Celluloid or like Plastic Material*. Patente US 237,168. 1 de Febrero de 1881.
- CARPMAEL, A. (IG FARBEN): *Improvements in the Treatment of Fabrics for the Production of Non-crease Effects*. Patente GB 458,877. 29 de Diciembre de 1936.
- CARRAHER, C.E. *Polymer Chemistry* (6ª edic.) New York: Marcel Dekker, 2003.
- CARRETERO, A. 'Domus y la gestión de las colecciones museísticas', *PH: Boletín del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico*, n. 34, 2002, pp. 106-176.

CASPARY, W.; TOLLENS, B.: 'Transformation de l'acide β -Bromopropionique en acide acrylique'. *Annales de Chimie et de Physique*, vol. 5, tomo 1. Paris: G. Masson, 1874.

CAWS, M. A. (ed.) *Manifesto: a century of isms*. Nebraska: University of Nebraska Press, 2001.

CHAFFEE, E.M. *Method of manufacturing balls, such as boys use in their games, from caouchouc or india-rubber*. Patente US 1,939. 21 de Enero de 1841.

CHAILLEY, J. *La Quinzaine Coloniale*. Paris: Paul Dupont, 1913.

CHAMBERS (ed.) *Diccionario Científico y Tecnológico*. Barcelona: Omega, 1979.

CHARDONNET, H. *Appareil pour la fabrication de la soie artificielle par la filature des liquides*. Patente Confederation Suisse 1,958. 4 de Marzo de 1890.

CHEMISCHE INDUSTRIE: *Verfahren zur Herstellung von 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin [Process for the production of 2,4,6-Triamino-1,3,5-Triazin (Melamin)]*. Patente DE 689,444. 21 de Marzo de 1940.

CHÉRCOLES, R.; SAN ANDRÉS, M.; DE LA ROJA, J.M.; GÓMEZ, M.L.: 'Analytical Characterization of Polymers used in Conservation and Restoration by ATR-FTIR', *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, n. 395, 2009, pp. 2082-2096.

CHEVALIER, M. (dir.) *L'exposition Universelle de 1862 á Londres. Rapports des Membres de la section français du Jury International*. Paris: Imprimerie centrale des chemins de fer, 1862.

CHIPP, H. *Teorías del arte contemporáneo: fuentes artísticas y opiniones críticas*. Madrid: Akal, D.L.1995.

CLAY, H. *Manufacture of Panels*. Patente GB 1,027. 15 de Marzo de 1773.

CLAYTON, H. 'The Ups & Downs of PVC'. *Plastiquarian*, n. 9, Winter 1991/2.

COATES, J. 'Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach', en R.A.MEYERS (Ed): *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester: J. Wiley & Sons Ltd., 2000, pp. 10815-10837.

COLLOCOTT, T.C. (dir.) *Diccionario científico y tecnológico Chambers*. Barcelona: Omega, 1979.

COMISIÓN DEL PARLAMENTO EUROPEO. *Directiva 2005/84/CE del Parlamento Europeo*. Publicado en el Diario Oficial de la Unión Europea, 27/12/2005.

COMMISSION FRANÇAISE SUR L'INDUSTRIE DES NATIONS: *L'exposition Universelle de 1851*. Paris: Imprimerie Impériale, 1858.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. *Green Paper: Environmental issues of PVC*. Brussel: European Commission, 2000.

COOKE, L. 'Richard Serra: A Case Study'. *Tate Papers*, n.8. Autumn 2007. Disponible en <http://www.tate.org.uk/research/tateresearch/tatepapers/07autumn/cooke.htm> [último acceso: 17 de Mayo de 2009].

CORNFORTH, J. 'Putting up with Georgian D1Y'. *Country Life*, 1992, vol. 186, n. 15, pp. 54-56.

COXON, H. 'Practical Pitfalls in the Identification of Plastics'. *Saving the Twentieth Century: The Conservation of Modern Materials. Symposium '91*. David W. Grattan (ed.). Ottawa: Canadian Conservation Institute, 1993, pp. 395-410.

CRADDOCK, P. *Scientific Investigation of Copies, Fakes and Forgeries*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2009.

CRAGG, T. *Cragg*: [exposición], *Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía*. Madrid: Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, 1995.

CRAGG, T. *Tony Cragg : signs of life* [exposición] *CAC Málaga, Centro de Arte Contemporáneo de Málaga, 31 mayo 7 septiembre 2003*. Málaga: Centro de Arte Contemporáneo de Málaga, 2003

CRAGG, T. *Tony Cragg: winner of the 1988 Turner Price*. London: Tate Gallery, 1989.

CRAGG, T. *Tony Cragg: nothing but material : [mostra] : 22 luglio - 7 settembre 2006, Centro Arti Visive Pescheria, Pesaro*. Torino: Hopefulmonster, 2006.

CRIGHTON, J.S.: 'Degradation of Polymeric Materials'. *Modern Organic Materials*. Edimburg: Scottish Society for conservation and restoration, 1988, pp.11-20.

CRITCHLOW, A.P. *Hinge for Picture-Cases*. Patente US 15,915. 14 de Octubre de 1856.

CROSS, C.F.; BEVAN, E.J. *Manufacture of cellulose acetate*. Patente GB 9,676. 17 de Mayo de 1894.

CROSS, C.F.; BEVAN, E.J.; BEADLE, C. *Improvements in Dissolving Cellulose and Allied Compounds*. Patente GB 8,700. 7 de Mayo de 1892.

CUMO, C.; MAZLOUM, C. *Jewelry Gem by Gem: Masters and Materials*. Roma: Gremese International, 1996.

DAVIDOV, C.; REDINGTON, G.; NEEDHAM, M. *The Bakelite Jewelry Book*. New York: Abbeville Press, 1988.

DE LA ROJA, J.M.; SAN ANDRÉS MOYA M.; GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, S.: 'Moulded Plastic in Cultural Heritage. Input from ATR-FTIR spectroscopy', *IRUG9 (Ninth Biennial International Conference of the Infrared and Raman Users Group)*. Buenos Aires, 3 al 6 de Marzo 2010 [pendiente de publicación]

DERRICK, M.R.; STULIK, D.; LANDRY, J.M.: *Infrared Spectroscopy in Conservation Science. Scientific Tools for Conservation*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 1999.

DESMARETS, M. 'La Bakelite'. *Revue Générale des Sciences pures et appliquées*, 1913, vol. 24, pp. 646-647.

Diccionario de la lengua castellana en que se explica el verdadero sentido de las voces, su naturaleza y calidad, con las frases o modos de hablar, los proverbios o refranes, y otras cosas convenientes al uso de la lengua [...], tomo II, Madrid: Imprenta de Francisco del Hierro, 1729.

DIDEROT, M.; D'ALEMBERT, M. *Encyclopédie ou Dictionnaire Raisonné des Sciences, des Arts et des Métiers*. Paris: Chez Briasson, 1754.

DOMÉNECH-CARBÓ, M.T.; DOMÉNECH-CARBÓ, A.; GIMENO ADELANTADO, J.V.; BOCH REIG, F. 'Identification of synthetic resins used in works of art by Fourier Transform Infrared'. *Applied Spectroscopy*, vol. 55, n. 12, 2001, pp. 1590-1602.

DOMÉNECH-CARBÓ, M.T.; YUSÁ-MARCO, D.J.; BITOSI, G; SILVA, M.F.; MAS BARBERÁ, X.; OSETE CORTIN, L.. 'Study of ageing of ketone resins used as picture varnishes by FTIR spectroscopy, UV-vis Spectrometry, atomic force microscopy and scanning electron microscopy X-ray microanalysis'. *Analitical Bioanalitical Chemistry*, n. 391, 2008, pp. 1351-1359.

DUPUY, E. *Cours de Pharmacie*. París: L. Bataille, 1895.

DWIGHT WITHNEY, W. (prep.) *The Century Dictionary*. vol. VI. New York: The Century Co., 1895.

EBONY., D. 'Fact and fable: Juan Munoz'. *Art in America*, vol. 90, n. 10; October 2002, pp. 116-125.

EDWARDS, H.; HUNT, D.; SIBLEY, M. 'FT-Raman spectroscopy study of keratotic materials: horn, hoof and Tortoiseshell'. *Spectrochimica Acta. Part A*, n. 54, 1998, pp. 745-757.

EDWARDS, H.G.M., FARWELL, D.W. 'Ivory and simulated ivory artefacts: Fourier transform Raman'. *Spectrochimica Acta, Part A*, n. 51, 1995, pp. 2073-2081.

EDWARDS, H.G.M.; JOHNSON, A.F.; LEWIS, I.R. 'Raman Spectroscopic Studies of Pedigree Doll disease'. *Polymer Degradation and Stability*, n. 41, 1993, pp. 257-264.

EDWARDS, L. 'Guttapercha: the plastic of its times', *Plastiquarian*, n.6, Winter 1990, pp.14-15.

EICHENGRÜN, A. *Molding Apparatus*. Patente US 2,110,570. 8 de Marzo de 1938.

EICHENGRUN, A. *Process for the production of noninflammable celluloid*. Patente US 1,420,028. 20 de Junio de 1922 [primera solicitud de patente alemana de 29 de Noviembre de 1909].

FENN, J. 'The cellulose nitrate time bomb: using sulphonephthalein indicators to evaluate storage strategies' en HEUMAN, J. (ed.) *From Marble to Chocolate. The Conservation of Modern Sculpture, Postprints of Tate Gallery Conference, 18-20 September, 1995*. London: Archetype Books, 1995, pp. 87-92.

FER, B. 'Bordering on Black: Eva Hesse and Minimalism', en NIXON, M. (ed.) *Eva Hesse*. Cambridge: MIT Press, 2002.

FIGUIER, L. *L'année Scientifique et Industrielle*. París: L. Hachette, 1863.

FIGUIER, L. *Les Merveilles de l'Industrie ou Description des Principales Industries Modernes*. París: Jouvett, 1873.

FREMY, E.; TERREIL, A. *Le Guide du Chimiste*. París: G. Masson, 1885.

FRIEDEL, R. *Pioneer Plastic: The Making and Selling of Celluloid*. Madison: The University of Wisconsin Press, 1983.

GALE, M. 'Afterthoughts: Introduction'. *Tate Papers*, n.8, Autumn 2007. Disponible en <http://www.tate.org.uk/research/tateresearch/tatepapers/07autumn/afterthoughts.htm> [último acceso: 17 de Mayo de 2009].

GARCÍA FDEZ.-VILLA, S.; SAN ANDRÉS, M. 'Los materiales plásticos de moldeo en las colecciones etnográficas, históricas y artísticas: Problemática de su conservación.' *Actas I Congreso del GEIIC*.

Conservación del Patrimonio: Evolución y nuevas perspectivas. Valencia 25-27 Noviembre, 2002. Valencia: Grupo Español IIC, 2002.

GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, S.; SAN ANDRÉS MOYA, M.: 'El plástico como bien de interés cultural (I): Aproximación a la historia y composición de los plástico de moldeo naturales y artificiales'. *PH, Boletín del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico*, 2002, vol. 40-41, p. 59-79.

GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, S.; SAN ANDRÉS MOYA, M. 'Las antiguas patentes como fuentes de documentación de bienes culturales de los siglos XIX y XX'. *Actas del II Congreso del Grupo Español IIC: Investigación en Conservación y Restauración*. Barcelona: GEIIC y Museu Nacional d'Art de Catalunya, 2005, pp.469-473. [A]

GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, S., SAN ANDRÉS MOYA, M. 'Original patents as an aid to the study of the history and composition of semi-synthetic plastics'. *Journal of the American Institute for Conservation*, n.44, vol. 2, 2005, pp. 95 – 102 [B]

GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, S.; SAN ANDRÉS MOYA, M. 'Mecanismos y efectos de la degradación de los plásticos semi-sintéticos y sintéticos'. *Actas VI Reunión del Grupo de Arte Contemporáneo del GEIIC*. Madrid: MNCARS, 2006, pp.47-52.

GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, S.; SAN ANDRÉS MOYA, M.: 'Problemática asociada a la conservación de los materiales plásticos de moldeo', *Pátina*, n. 13-14, 2006, pp. 65 – 74.

GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, S.; SAN ANDRÉS, M.; DE LA ROJA, J. 'Procesos y efectos de la degradación del PVC plastificado'. *Actas de la 9ª Reunión del Grupo de Arte Contemporáneo del GEIIC*. Madrid: MNCARS, 2008, pp. 47-58.

GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, S.; DE LA ROJA, J.M.; SAN ANDRÉS MOYA, M. 'Practical approach to the identification of historical semi-synthetic plastics by ATR-FTIR', *Actas Technart 2009 (Non-destructive and microanalysis techniques in Art and Cultural Heritage)*, Atenas, 27-30 de abril de 2009, p. 158.

GARCÍA FERNÁNDEZ, I. M. GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, S.; SAN ANDRÉS. M.; SANCHEZ DE LOLLANO, J: 'Función, uso y exposición: El caso de los modelos anatómicos del Dr. Auzoux'. *IV Congreso del GEIIC*. Cáceres, 25,16, 27 de noviembre de 2009, GEIIC, 2009, pp. 341-348.

GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, S.; SAN ANDRÉS MOYA, M.; DE LA ROJA DE LA ROJA, J.M.: 'Conservar el diseño industrial contemporáneo: problemas prácticos en la identificación de piezas de plástico', *11ª Jornada de Conservación de Arte Contemporáneo*, Madrid (18 y 19 de febrero), 2010 (pendiente de publicación).

GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, S.; SAN ANDRÉS, M.; DE LA ROJA, J.M. 'Conservar el diseño industrial contemporáneo: Problemas prácticos en la identificación de piezas de plástico'. *11ª Reunión del Grupo de Arte Contemporáneo del GEIIC, MNCARS, 18-19 de Febrero de 2010*[pendiente de publicación]

GARCÍA, S. 'Los primeros polímeros que irrumpen en el panorama escultórico hasta el advenimiento de la segunda guerra mundial'. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, vol. 8, n. 3, Julio 2007, pp. 182-187.

GARCÍA, S.: 'Los polímeros en la época de difusión de los estilos artísticos'. *Arte Individuo y Sociedad*, n. 21, 2009, pp. 27-36.

GARCÍA TAPIA, N. *Patentes de Invención en el Siglo de Oro*. Madrid: OEPM, 1990.

GARCÍA-GUINEA, J.; CÁRDENAS, V.; MARTÍNEZ, A.; MARTÍNEZ, M. 'Fungal bioturbation paths in a compact disk'. *Naturwissenschaften*, vol. 88, n.8, 2001, pp. 351-354.

GERHARDT, C. *Traité de Chimie Organique (suite la Chimie de Berzelius)*. Paris: Chez Firmin Didot Libraires, 1854.

GERHARDT, C. *Traité de Chimie Organique IV*. París : Chez Firmin Didot Libraires, 1856.

GIBBS, H.D. 'Phenol Test III: The indophenol Test'. *The Journal of Biological Chemistry*, n.72, 1927, pp. 649-664.

GLAVES, F.J. 'Hydrolysis of Cristallizable Poly(metil Metacrilate)'. *Journal of Polymer Science*, XXXVI, 1959.

GÓMEZ SÁNCHEZ, E. HERRADÓN, M.A.; MONTERO, S.; GARCÍA, M.A. 'La colección de peinetas del Museo del Traje, CIPE. Problemática de conservación'. *GE-Conservación*, n. 0, 2009, pp. 161-176.

GOODMAN, J. 'Carl André at Ace'. *Art in America*, vol. 86, n. 1, January 1998, pp. 100-102.

GOODYEAR, C. *Improvement in india-rubber fabrics*. Patente US 3,633. 15 de Junio de 1844.

GRATTAN, D. (ed.) *Saving the twentieth century : the conservation of modern materials. Proceedings of a conference Symposium '91*. Ottawa: Canadian Conservation Institute, 1993.

GRAZUL, E. 'History and future of the unsaturated polyesters' en BRUINS, P.F: (ed.) *Unsaturated polyester technology*. New York: Gordon and Breach, 1976, pp. 3-11.

GREEN, L.; BRADLEY, S. 'An investigation into the deterioration and stabilization of nitrocellulose in Museum Collections' en ALLEN, N.S.; EDGE, M.; HORIE, C.V. (Eds.) *Polymers in Conservation*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1992, pp. 81-96.

GRIEVE, A. 'Charles Biederman and the English Constructionists I: Biederman and Victor Pasmore'. *The Burlington Magazine*, vol. 124, n. 954, 1982, pp. 540-551.

HACKNEY, S. 'Degradation of Naum Gabo's Plastic Sculpture: The Catalist for the Workshop. *Tate Papers*, n.8. Autumn 2007. Disponible en <http://www.tate.org.uk/research/tateresearch/tatepapers/07autumn/hackney.htm> [último acceso: 17 de Mayo de 2009].

HAFELY, A.C., REDLEFSEN, J. *Manufacture of celluloid boxes*. Patente US 505,462. 26 de Septiembre de 1893.

HALVORSON, H. *Manufacture of Daguerreotype-Cases*. Patente US 13,410. 7 de Agosto de 1855.

HARDWICK, P. *Discovering Horn*. Guildford: Lutterworth Press, 1981.

HARPER, C.A. (Ed): *Modern Plastics Handbook*, New York: McGraw – Hill, 2000.

HARRISON, C.; WOOD, P. (ed.) *Art in theory 1900-1990: an anthology of changing ideas*. Oxford-Massachusetts: Blackwell, 2000,

HAWLEY, G.G. (dir.) *Diccionario de Química y Productos Químicos*. Barcelona: Omega, 1975.

- HENDRY, J.W. *Injection Molding Machine*. Patente US 2,705,342. 5 de Abril de 1955.
- HENDRY, J.W. *Injection molding process for unplasticized polyvinyl chloride*. Patente US 2,890,491. 16 de Junio de 1959.
- HERNÁNDEZ, J. *Historias asombrosas de la Segunda Guerra Mundial*. Madrid: Nowtilus, 2007.
- HESSE, M.; MEIER, H.; ZEEH, B. *Métodos espectroscópicos en Química Orgánica*. Madrid: Síntesis, 1995, pp. 29-65.
- HESSE, R.W. *Jewelrymaking through history: an encyclopedia*. Wesport: Greenwood Publishing Group, 2007.
- HIDALGO BRINQUIS, M.C., SÁIZ GONZÁLEZ, J.P. 'La documentación de materiales orgánicos y las patentes de invención: las investigaciones sobre materias tintóreas en los siglos XVIII y XIX', *Actas XI Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*, Castellón 3 a 6 de Octubre de 1996. Castellón: Diputació de Castelló, 1996, pp.: 285 – 304.
- HISCOX, G.D.; HOPKINS, A.A. *Recetario industrial: Enciclopedia de fórmulas, secretos, recetas, prácticas de taller, manipulaciones, métodos de laboratorio, conocimientos útiles, trabajos lucrativos para pequeñas y grandes industrias*. México: G. Gili, 1997.
- HODGES, F.H. *Banjo tail-piece*. Patente US 349,308. 21 de Septiembre de 1886.
- HOLDSWORTH, I. 'Casting Phenolic Resin: A Short Study of the Napkin Ring'. *Plastiquarian*, n.13, Summer, 1994, pp. 14-17.
- HOLDSWORTH, I.; TRAFFORD, G.: 'The Desing and Manufacture of the GPO 162 Telephone'. *Plastiquarian*, n. 20, Summer 1998, pp. 8-11.
- HORIE, C.V. *Materials for Conservation: Organic Consolidants, Adhesives and Coatings*. London: Butterworths, 1994.
- HUFNAGL, F. (ed.) *Plastics+Design*. Stuttgart: Arnoldsche, 1998.
- HUMMELEN, I.M.; SILLÉ, D.; ZIJLMANS, M. (eds.) *Modern Art: Who cares? An interdisciplinary research project and an international symposium on the conservation of Modern and Contemporary Art*. London: Archetype, 2005.
- HUMMELEN, Y. 'The conservation of contemporary art: New Methods and Strategies'. *Mortality immortality?: The legacy of 20th-century art*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 1999, pp. 171-174.
- HYATT, J. W. *Method of an means for holding celluloid and dividing it into sheets*. Patente US 301,995. 15 de Julio de 1884.
- HYATT, J.W. *Improvement in compositions for billiard-balls and other articles*. Patente US 76,765. 14 de Abril de 1868.
- HYATT, J.W.; HYATT, I.S.. *Improved method of making solid collodion*. Patente US 91,341. 15 de Junio de 1869.

HYATT, J.W. *Improved molding composition to imitate ivory and other substances*. Patente US 88,633. 6 de Abril de 1969.

HYATT, J.W.; HYATT, I.S. *Improvement in treating and molding pyroxiline*. Patente US 105,338. 12 de Julio de 1870.

HYATT, I.S.; HYATT, J.W. *Improvement in Process and Apparatus for Manufacturing Pyroxyline*. Patente US 133,229. 19 de Noviembre de 1872.

HYATT, J. W. *Improvement in Manufacturing Piroxyline Articles*. Patente US 138,254. 29 de Abril 1873.

HYATT, J. W. *Manufacture of sheets of celluloid and other plastic compositions*. Patente US 199,908. 5 de Febrero de 1878.

ICOM-CC. *Terminología para definir la conservación del patrimonio cultural tangible*. XVa Conferencia Triannual ICOM-CC, Nueva Delhi, 22-26 de septiembre de 2008. Disponible en <http://www.icom-cc.org/54/document/icom-cc-resolucion-terminologia-espanol?id=748> [último acceso: 7 de febrero de 2010]

IRUG: *IRUG Spectral Database*, 2000. Disponible en <http://www.irug.org/ed2k/search.asp> [último acceso: 4 de Febrero de 2010]

ISOM, W. R. 'The Phonograph and Sound Recording after One-Hundred Years'. *Audio Engineering Society*. Octubre-Noviembre 1977, vol. 25, n. 10-11, pp. 719.

JAMIN, J. C. *Cours de Physique de l'école Polytechnique III. Cours de Óptique*. París: Gauthier-Villars, 1887.

JOHNSON, S. *Johnson's Dictionary* [improved by Todd]. Boston: Charles J. Hendee, 1836.

JOSEPH, B.W. 'My Mind Split Open: Andy Warhol's Exploding Plastic Inevitable' en GRUNEBERG, C.; HARRIS, J. *Summer of love: psychedelic art, social crisis and counterculture in the 1960s*. Liverpool: Liverpool University Press, 2005, pp. 239-268.

KALPAKJIAN, S.; SCHMID, S.R. *Manufactura, ingeniería y tecnología*. Mexico: Pearson Education, 2002.

KAUFFMAN, G.B. 'Charles Goodyear (1800-1860), American Inventor, on the Bicentennial of His Birth'. *The Chemical Educator*, 2001, vol.6, n.1.

KAUFMAN, M. *The first Century of Plastics: Celluloid and its sequel*. London: The Plastics and Rubber Institute, 1963.

KELLEY, L.; SCHIFFER, N. *Plastic jewelery*. Atglen: Schiffer Publishing, 1987.

KENEGHAN, B. 'Assesing plastic collections in museums by FTIR spectroscopy'. *Postprints of the Conference Irug 2, held at the Victoria&Albert Museum, September 1995*, 1998, pp. 21-24.

KENEGHAN, B. 'Plastics Preservation at the V&A'. *V&A Conservation Journal*, n. 50, summer 2005. Disponible en http://www.vam.ac.uk/res_cons/conservation/journal/number_50/plastics/index.html [último acceso: 7 de febrero de 2010].

KENEGHAN, B. 'Plastics? Not in My Collection'. *V&A Conservation Journal*, n. 21, October 1996. Disponible en http://www.vam.ac.uk/res_cons/conservation/journal/issue21/plasticscollection/index.html [última consulta: 7 de febrero de 2010].

KENEGHAN, B.; EGAN, L. (eds.) *Plastics: Looking at the Future and Learning from the Past. Papers from the Conference held at the Victoria and Albert Museum, 23-25 May 2007*. London: Archetype and V&A Museum, 2008, pp. 106-115.

KENEGHAN, B.; EGAN, L.: *Plastics: Looking at the Future Learning from the Past*, Archetype. Publications: London, 2008.

KESSLER, K.: 'Testing Environmental Conditions for the Storage of Celluloid Objects'. *Plastics in Art: History, Technology, Preservation*. Siegl: Munchen, 2002, pp. 134-144.

KESSLER, K.; VAN OOSTEN, T.; VAN KEULEN, H. 'The AXA Art Conservation Project in cooperation with the Vitra Design Museum: research into glass fibre reinforced polyester'. *Modern art, new museums: IIC, contributions to the Bilbao congress, 13-17 September 2004*. London: International Institute for Conservation, 2004.

KETTERING, C.F. *Leo Hendrik Baekeland 1863-1944*. Washington: National Academy of Sciences, 1947.

KIRBAS, Z.; KESKIN, N.; GÜNER, A. 'Biodegradation of Polyvinylchloride (PVC) by White Rot Fungi'. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 63, n.3, 1999, pp. 335-342.

KLINGENDER, R. *Handbook of Speciality Elastomers*. Boca Raton: CRC Press, 2008

KOENIGSBERG, A. 'The birth of the recording industry'. *Gramophone Gazette*, Abril 2002, vol.1, n. 1, p. 1-11.

KOZLOFF, M. 'The poetics of softness'. *7 American sculpture of the Sixties*. Los Angeles: Los Angeles County Museum of Art, 1967, p. 26.

KRAUSS, R. E. *Passages in modern sculpture*. Cambridge: MIT Press, 1981.

KRISCHE, G. AND SPITTELER, A. *A new or improved product derived from casein or other albuminous substances, and processes for producing the same*. Patente GB 24,742. 11 de Diciembre de 1897.

KROUSTALLIS, S. *Diccionario de Materias y Técnicas (I Materias), Tesauro para la descripción y catalogación de bienes culturales*, Madrid: Secretaría General Técnica. Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación, 2008.

LANDY, E. *The Underground Dictionary*. New Work: Simon and Schuster, 1971.

LAPORTE, D.G. *Christo*. Paris: Art Press Flammarion, 1985

LAZZARI, M. LÓPEZ MORÁN, T.; SANMARTÍN SÁNCHEZ, P.; PÉREZ VÁSQUEZ, T.; LÓPEZ QUINTELA, M.A.: 'Un avance en el departamento de Conservación y restauración del Centro Galego de Arte Contemporáneo'. *Actas II Congreso Grupo Español del IIC*, 2005, pp. 367-372.

LEARNER, T. 'The analysis of synthetic paints by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry'. *Studies in Conservation*, vol. 46, n. 4, 2001, pp. 225-241.

- LEARNER, T. *Analysis of modern paints*. Los Ángeles: The Getty Conservation Institute, 2004.
- LEBRUN, M. *Nouveau Manuel Complet du Mouleur*. Paris: Manuels Roret, 1875.
- LEFTEIRI, C. *Plastics: Material for Inspirational Design*. Mies: Rotovision, 2001.
- LEMAIRE, J. 'La Prevision du Comportement à long terme de matériaux polymères synthétiques d'après des expériences de vieillissement artificiel' en *Saving the Twentieth Century: the Conservation of Modern Materials. Proceedings of a Conference*. Ottawa, Canada, 15 to 20 September 1991. Ottawa: Canadian Conservation Institute, 1993.
- LEOPOLD, G.; JOHNSTON, J.: 'The rate of absorption of water by bakelite'. *The Journal of Physical Chemistry*, 1928, vol. XXXII, p. 876-878.
- LEWIS, R. S (ed.). *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1993.
- LIDDELL, G.; SCOTT, R. *A Greek-English Lexicon*. Oxford: Oxford University Press, 1968.
- LIPPARD, L. *Eva Hesse*. New York: Da Capo Press, 1992.
- LODDER, C. 'Naum Gabo and the quandaries of replica.' *Tate Papers*, n.8. Autumn 2007. Disponible en <http://www.tate.org.uk/research/tateresearch/tatepapers/07autumn/lodder.htm> [última consulta 17 de Mayo de 2009].
- LODGE, O.J.; HARDIE, A.R. *Improvements in and relating to Telegraph and like Cables*. Patente GB 27,265. 12 de Diciembre de 1903.
- LOKENS GARD, E. *Industrial Plastics: Theory and Applications*. New York: Delmar, 2009.
- LONGFIELD, A. K. 'The manufacture of 'raised stucco' or 'papier mâché' papers in Ireland c. 1750-70'. *Royal Society of Antiquaries of Ireland*, Julio 1948, n. 88, p.55-62.
- LÓPEZ, T.; LÓPEZ QUINTELA, M.A.; LAZZARI, M.; SAN MARTÍN, P. 'Estudio de la obra 3D Bodyscans 1:9, de Karin Sander, de la Colección Permanente del CGAC'. *Actas VI Reunión del Grupo de Arte Contemporáneo del GEIIC*, Madrid: MNCARS, 2005, pp. 15-21.
- LÓPEZ, T.; RODRÍGUEZ, A.; LAZZARI, M.; QUINTELA, M.A. 'Conservar el cambio: Dos obras de látex del artista Andrés Pinal en el CGAC'. *Actas VI Reunión del Grupo de Arte Contemporáneo del GEIIC*. Madrid: MNCARS, 2006, pp. 39-46.
- MADDAMS, W.F. 'A review of Fourier transform Raman spectroscopic study of polymers'. *Spectrochimica Acta Part A*, n. 50, 1994, pp.1967-1987.
- MANSFIELD, N. *A history of rotational moulding*. *Plastiquarian*, n. 19, Winter 1997, pp. 6-8.
- MAXWELL, J. 'Made for each other? Plastics in Automotive Industry'. *Plastiquarian*. Winter 1994/5, number 14, pp.13-18.
- MAXWELL, J. 'Made For Each Other? Plastics in the Automotive Industry'. *Plastiquarian*, n.14, Winter1994/95, pp. 13-17.

MAY, CH. 'Antecedents to Intellectual Property: the European Pre-history of the 'Ownership' of Knowledge', *History of Technology*, vol. 24, 2002, pp.1-20.

MAZZUCCHELLI, F. *La mia storia*. Mayo 1995. Disponible en <http://www.francomazzucchelli.com/io/lamiastoria/io.htm> [último acceso: 2 de Junio de 2009].

MCDEVITT, J. 'Object: Still Life. Interview.' *Craft Horizons*, vol. 25, n.5, September 1965, pp. 31-32, 55-56.

MCEVILLE, T. 'Tony Cragg: Landscape artist'. *Sculpture in the Age of Doubt*. New York: Allworth Press&School of Visual Arts, 1999, pp. 301-307.

MCNEILL, I.: 'Fundamental Aspects of Polymer Degradation'. *Polymers in Conservation. Proceedings of an International Conference organized by Manchester Polytechnic and Manchester Museum*. Cambridge, 1992, pp.14-31.

MEIKLE, J.L. *American Plastic; a cultural history*. New Brunswick: Rutger University Press, 1997.

MEYERS, R.A. (ed.) *Encyclopedia of analytical chemistry*, vol. 9. Wiley: Chichester, 2000.

MICHALSKI, S. 'Double the life for each five-degree drop, more than double the life for each halving of relative humidity'. *ICOM Committee for Conservation. Preprints 13th Triennial Meeting*, Rio de Janeiro, 22-27 September 2002, vol. 1, 2002, pp. 66-72.

MILLS, J.S.; WHITE, R. T.: *The Organic Chemistry of Museum Objects*. London: Butterworths, 1987.

MILLS, J. ; WHITE, R. *The Organic Chemistry of Museum Objects*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1996.

MITCHELL, R.G.B. 'History and Development of the Vinyl LP Record'. *Plastiquarian*. Spring 1993, n.11, pp.14-17.

MOHOLY-NAGY, L.: *La nueva visión: Reseña de un artista*. Buenos Aires: Infinito, 1985.

MORAWETZ, H. *Polymers: The Origins and Growth of a Science*, New York: Dover Phoenix, 2002.

MORGAN, J. 'From Milk to Manicure Sets, The Casein Process'. *Plastiquarian*, n.2, Spring 1989, pp.12-13.

MORGAN, J. *Conservation of Plastics*. London: Plastics Historical Society, 1991.

MORGAN, J. 'The development of cellulose acetate', *Plastiquarian*, n.13, Summer 1994, pp. 7-11.

MORGAN, J. 'Cast Phenolic'. *Plastiquarian*, n.14, Winter 1994/5, p.12.

MORGAN, J.: 'The Centenary of Casein'. *Gloucestershire Society for Industrial Archaeology Journal*, 1999, pp. 44-50.

MOSSMAN, S.; ABEL, M.L. Testing Treatments to slow down the degradation of cellulose acetate' en KENEGHAN, B.; EGAN, L. (eds.) *Plastics: Looking at the Future and Learning from the Past. Papers from the Conference held at the Victoria and Albert Museum, 23-25 May 2007*. London: Archetype and V&A Museum, 2008, pp. 106-118.

MOTEL, J-J. *L'Anatomie Clastique et le Musée de L'ecorché d'Anatomie du Neubourg*. Barc: Jean-Jacques Motel, 2004.

- MURRAY, D.: 'Action of Light on Coloured Bakelite', *Nature*, 1 de Diciembre de 1928, vol. 122, p. 845.
- MUSTALISH, R. 'Modern Materials: Plastics'. New York: The Metropolitan Museum of Art, 2000. Disponible en http://www.metmuseum.org/toah/hd/mome/hd_mome.htm [última consulta 17 de Mayo de 2009].
- NEWLING, D; LEATHERLAND, J. 'Post-War Plastics Industry', *Plastiquarian*, n.5. Spring, 1990, pp. 14-16.
- NEWMAN, T.R. *Plastics as an Art Form*. Chilton Book: Pennsylvania, 1969.
- NEWPORT, R. *Plastics Antiques: An Exhibition of Plastics Consumer Products from 1850s to the 1950s*. West Midlands: British Industrial Plastics Limited, 1976.
- NICHOLAS, D.D. *Wood Deterioration Ant Its Prevention by Preservative Treatments: Degradation and Protection Wood*, vol. 1, Syracuse: Syracuse University Press, 1982.
- NICHOLSON, J.W. *The Chemistry of Polymers*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1994.
- NIJHOFF ASSER, E. et al. 'Lost fingers, scurfy skin and corroding veins- conservation of anatomical papier mâché models by Dr. Auzoux', *Preprints ICOM Committee for Conservation*, vol. I, 2008, pp. 285-292.
- O'CONOR, D.J. *Process of Making Composite Material*. Patente US 1,284,432. 12 de Noviembre de 1918.
- OLABISI, O. *Handbook of Thermoplastics*. New York, Bassel: CRC Press, 1997.
- OLSON, E.D. *Métodos Ópticos de Análisis*. Barcelona: Reverté, 1990.
- OSTROMISLENSKY, I. *A Process for Obtaining Rubber or similar Substances from Polymerised Vinyl-Bromide or Polymerised Vinyl-Chloride or their Methyl Homologues*. Patente GB 6,299. 10 de Abril de 1918.
- OSTROMISLENSKY, I. *Polymerized Styrol and its Homologues and Process for the Polymerization of Styrol and its Homologues*. Patente US 1,638,402. 4 de Septiembre de 1928
- PANAMARENKO. *Panamarenko* [exposición]. *Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, Palacio de Cristal, Madrid, 17 enero-8 abril 2002*. Madrid: MNCARS, 2002.
- PARIS, C.; COUPRY, C. 'Fourier transform Raman spectroscopic study of the firs cellulose-based artificial materials in heritage'. *Journal of Raman Spectroscopy*, n. 36, 2005, pp.77-82 [A].
- PARIS, C.; LECOMTE, S., COUPRY, C. 'ATR-FTIR spectroscopy as a way to identify natural protein-based materials, tortoiseshell and horn, from their protein-based imitation, galalith'. *Spectrochimica Acta*, Part A, n. 62, 2005, pp. 532-538 [B]
- PARKES, A. *Improvements in the use of collodion in photography*. Patente GB 1,123. 13 de Mayo de 1856 [A]
- PARKES, A. *An improvement in preparing materials for, and in waterproofing and coating woven and other fabrics, paper, leather, and other substances*. Patente GB 1,125. 13 de Mayo de 1856 [B]

PARKES, A. *Improvements in manufacturing compounds of gun cotton and other vegetable substances similarly prepared, also in the preparation of castor and cotton oils and gum ballata to be used with or separate from such compounds*. Patente GB 2,675. 28 de Octubre de 1864.

PARKES, A. *Improvements in the manufacture of parkesine or compounds of pyroxyline, and also solutions of piroxiline, known as collodion*. Patente GB 1,313. 11 de Mayo de 1865 [A].

PARKES, A. *Improvements in preparing compounds of xylodine or gun cotton, and in the apparatus employed*. Patente GB 3,163. 8 de Diciembre de 1865 [B].

PARKES, A. 'On the Properties of Parkesine and its Application to the Arts and Manufactures'. *Journal of the Society of Arts*, 22 de Diciembre de 1865, n.14, p. 81. [C]

PARKES, A. *Improvements in the manufacture of parkesine or compounds of pyroxyline, and in the production of imitation of ivory and pearl*. Patente GB 2,709. 19 de Octubre de 1866.

PARKES, A. *Improvements in the manufacture of parkesine or compounds of pyroxyline to render such materials more suitable for making billiard balls, and for other purposes*. Patente GB 1,614. 16 de Mayo de 1868.

PASTOR, J.M.; JAWHARI, T.; MERINO, J.C. 'Caracterización de materiales poliméricos mediante la utilización de la micro espectroscopía vibracional'. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, vol. 4, n.3, 2003, pp.1-44.

PECK, S. *Manufacture of Daguerreotype Cases*. Patente US 11,758. 3 de Octubre de 1854.

PEGUM, P. 'Belgian who brought home the Bakelite'. Disponible en <http://www.soci.org/SCI/general/2004/html/ge383.jsp> [último acceso: 11 de Marzo de 2008]

PÉREZ, C.; PARGA, B. 'Apuntes sobre el plástico en las últimas formulaciones artísticas'. *Entorno II: Tèchne*. Madrid: Editorial Complutense, 1998, pp. 11-26.

PERRY, R.A. 'Present and Future: care for contemporary art at the Tate Gallery' en *Mortality immortality?: The legacy of 20th-century art*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 1999, pp. 41-50.

PETIT, J.; ROIRE, J.; VALOT, H. *Encyclopédie de la peinture. Formuler, fabriquer, appliquer*. Tomo 1. Paris: EREC, 1999.

PETIT, J.; ROIRE, J.; VALOT, H. *Encyclopédie de la peinture, Formuler, fabriquer, appliquer*. Tomo 2. Puteaux : EREC, 2001.

PHILLIPS, P.A.S. *John Obrisset*. London: Batsford, 1931.

PICKETT, A.G.; LEMCOE, M.M. *Preservation and Storage of Sound Recordings*. Washington: Library of Congress, 1959.

PIERCE, B. K. *Trials of an Inventor: Life and Discoveries of Charles Goodyear*. New Cork: Phillips & Hunt, 1866.

PIERSON, W.H. *Improved plastic compound made from vegetable fibers*. Patente US 63,267. 28 de Mayo de 1867.

PIERSON, W.H. *Improved plastic compound made from vegetable fibers*. Patente US 65,267. 28 de Mayo de 1867.

PLENDERLEITH, H.J. *The conservation of antiquities and works of art: treatment, repair and restoration*. London: Oxford University Press, 1962.

POLLAK, F. *Improvements in or relating to the Manufacture of Condensation Products from Formaldehyde and Urea, Thiourea or their Derivatives*. Patente GB 171,094. 1 de Marzo de 1923.

POTTS, A. 'The Enduringly Ephemeral'. *Tate Papers*, n.8. Autumn 2007. Disponible en <http://www.tate.org.uk/research/tateresearch/tatepapers/07autumn/potts.htm> [último acceso: 17 de Mayo de 2009]

PRATT, E.; HOULIHAN, P.; ORDONEZ, E.: 'An Investigation into a Transferred Paint/Cast Resin Sculpture by Jean Dubuffet' en *From Marble to Chocolate: The Conservation of Modern Sculpture*. London, Archetype: 1995, pp. 110-120.

PRICE, B.A.; MALENKA, S.; SUTHERLAND, K.; LINS, A.; CARLSON, J.H. 'Naum Gabo's Construction in Space: Two Cones. History and Materials' en KENEGHAN, B.; EGAN, L. (eds.) *Plastics: Looking at the Future and Learning from the Past. Papers from the Conference held at the Victoria and Albert Museum, 23-25 May 2007*. London: Archetype and V&A Museum, 2008, pp. 81-88.

PRIMO YÚFERA, E. *Química Orgánica Básica y Aplicada. De la molécula a la industria*, Tomo I, Barcelona: Reverté, 1996.

PULLEN, D. 'Modern Art. Sculpture'. En *Plastics: Collecting and Conserving*. Edinburgh, NMS Publishing, 1999, pp. 48-50.

PULLEN, D; HEUMAN, J. 'Cellulose Acetate Deterioration in the Sculptures of Naum Gabo'. *Modern Organic Materials*. Edimburg: Scottish Society for conservation and restoration. 1988, pp. 57-66.

QUYE, A.; WILLIAMSON, C. (ed.) *Plastics, Collecting and Conserving*. Cambridge: NMS Publishing Limited, 1999.

RAE. *Diccionario de la Lengua Española*. Madrid: Espasa-Calpe, 2001.

RAGAUŠKIENE, D.; NIAURA, G.; MATULIONIS, E.; MAKUSKA, R. 'Long-term accelerated ageing of an acrylic adhesives used as a support for museum textiles'. *Studies in Conservation*, n. 51, 2006, pp. 57-68.

RANKIN, E. 'A Betrayal of Material: Problems of Conservation in the Constructivist Sculpture of Naum Gabo and Antoine Pevsner', *Leonardo*, n.21, 1988, pp. 285-290.

RATCLIFF, C. 'On Mark Rothko Of Redemption and Damnation'. *Tate Etc.*, n.14, Autumn 2008. Disponible en <http://www.tate.org.uk/tateetc/issue14/damnation.htm> [último acceso: 2 de Enero de 2009].

RAY, G.W. *Improved water-proof collar and cuff*. Patente US 48,239. 13 de Junio de 1865.

REAL ACADEMIA DE LA LENGUA: *Diccionario de la lengua española*. Madrid, Espasa: 2001.

REAL ACADEMIA ESPAÑOLA DE LA LENGUA. *Diccionario de la Lengua Española* (22ª edic.). Madrid: Espasa, 2006.

Recueil des Planches sur les Sciences, les Arts Libéraux et les Arts Mécaniques, avec leur explication. París : Chez Briasson, 1771, vol. IX.

REIF, R. 'Records, of Course, at the 88 Auctions'. *The New York Times*, publicado el 26 de Enero de 1989.

REILLY, J.A. 'Celluloid Objects: Their Chemistry and Preservation'. *Journal of the American Institute for Conservation*, vol. 30, n.2, 1991, pp. 145-162.

REILLY, J.A. *Guía del Image Permanence Institute para el almacenamiento de las películas de acetato.* Caracas: Centro Nacional de Conservación de Papel, 1999.

RÉMILLARD, F. *Identification of Plastics and Elastomers. Miniaturized tests.* Centre de Conservation du Québec, 2007. Disponible en www.ccq.mcc.gouv.qc.ca/formulaires/microtest_ang.pdf [último acceso: 14 de Octubre de 2009]

RESTANY, P. *60/90. Trente ans de Nouveau Réalisme.* Paris: La Différence, 1990.

REYDEN, D. VAN; WILLIAMS, D. 'The technology and conservation treatment for a 19th century papier-maché chair'. *Preprints of the American Institute for Conservation, 14th Annual Meeting, Chicago, 1986*, pp. 12-142.

RIANDE, E. *Polymer viscoelasticity: stress and strain in practice.* New York-Basel: CRC Press, 2000.

RIVERS, S.; UMNEY, N. *Conservation of Furniture.* Oxford: Butterworth-Heinemann, 2003.

ROCHETTE, A. SAUNDERS, W. 'Ends and means'. *Art in America*, vol. 84, n. 7; July 1996, pp. 66-76.

ROFF, W.J. SCOTT, J.R. *Fibres, Films, Plastics and Rubbers.* London: Butterworths, 1971.

ROHM&HAAS. *Method of preparing products of acrylic acid or its derivatives.* Patente GB 304,681. 3 de Febrero de 1930.

ROSATO, D.V. *Plastics Processing Data Handbook.* London: Chapman and Hall, 1997.

ROUKES, N. *Sculpture in Plastics.* New York: Watson-Guptill, 1972.

ROY, A. (ed.): *Modern art, new museums: IIC, contributions to the Bilbao Congress, 13-17 September 2004.* London: International Institute for Conservation, 2004.

RUBIO ENCINAS, M.J.; MORAGUES TERRADES, A.: *Descriptiva de Polímeros Sintéticos.* Madrid: Servicio de Publicaciones Revista de Obras Públicas, E.T.S. Ingenieros de Caminos, 1990.

SÁIZ GONZÁLEZ, J.P. 'The Spanish Patent System (1770-1907)', *History of Technology*, vol. 24, 2002, pp.45-79.

SÁIZ GONZÁLEZ, J.P. *Inención, patentes e innovación en la España contemporánea.* Madrid: OEPM, 1999.

SÁIZ, J.P.; HIDALGO, M.C. 'El Archivo de Privilegios de Inención de la Oficina Española de Patentes y Marcas y la Industria Papelera', *Investigación y Técnica del Papel*, vol. 127, 1996, pp.124 – 144.

SALE, D. 'Standing Out Like a Sore Thumb: A Damaged Sculpture Made of Three Synthetic Polymers'. HEUMAN, J. (ed.) *From Marble to Chocolate: The Conservation of Modern Sculpture*. London, 1995, pp. 98-103.

SALE, D. JR. 'Standing Out Like a Sore Thumb: A Damaged Sculpture Made of Three Synthetic Polymers'. *From Marble to Chocolate: The Conservation of Modern Sculpture*. London, Archetype: 1995, pp. 98-103.

SAN ANDRÉS MOYA, M.; GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, S. 'Patents as a source of documentation for studying art technology'. *Art Technology: Sources and Methods*. London: Archetype publications, 2008, pp. 64-74.

SAN ANDRÉS, M.; CHÉRCOLES, R.; GÓMEZ, M.L.; DE LA ROJA, J.M. 'Materiales sintéticos utilizados en la manipulación, exposición y almacenamiento de Obras de Arte y Bienes Culturales. Caracterización por espectroscopia FTIR-ATR'. *Actas de la 10ª Reunión del Grupo de Arte Contemporáneo del GEIIC*. Madrid: MNCARS, 2010, pp. 9-27.

SAN ANDRÉS, M.; CHÉRCOLES, R.; DE LA ROJA, J.M.; GÓMEZ, M. 'Envejecimiento de algunos materiales sintéticos utilizados en Conservación y Restauración. Estudio de la variación de su composición y color', *11ª Jornadas de Conservación de Arte Contemporáneo*, Madrid (18 y 19 de febrero), 2010 [en prensa].

SAN ANDRÉS, M.; DE LA VIÑA, S. *Fundamentos de química y física para la conservación y restauración*. Madrid: Síntesis, 2004.

SANMARTÍN SÁNCHEZ, P.; LAZZARI, M.; LÓPEZ MORÁN, T.; LÓPEZ QUINTELA, M.A. 'Estudio de la caracterización y envejecimiento simulado de los materiales utilizados en la Obras de Arte Contemporáneo 1:9, CGAC 2003. Un proyecto de Karin Sander', *Actas XV Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*, Murcia, 2004, pp. 763-766.

SCHAUVERIEN, A. *Impressions in Horn and other organic materials*. *Plastiquarian*, n. 22, Summer 1999, pp. 12-15.

SCHMIDT, R. *Le Développement des Armes à Feu et autres Engins de Guerre*. París: Chez Tanera, 1870.

SCHÖNBEIN, C.F. *Improvement in preparation of Cotton-wool and other substances as substitutes for Gun-powder*. Patente US 4,874. 5 de Diciembre de 1846.

SCHWARZ, A. *The complete works of Marcel Duchamp*. New York: Delano Greenidge, 2000.

SEEKAMP, K. 'Sculpture for Traveling'. *Unmaking the Museum: Marcel Duchamp's Readymades in Context*, 2004. Disponible en http://www.toutfait.com/unmaking_the_museum/ [último acceso: 12 de Diciembre de 2009].

SEELY, N.; DANIELS, V. 'Plastics' en ODDY, A. (ed.) *The Manual of Housekeeping*. London: Butterworth-Heinemann, 2008, pp. 567-577.

SELWITZ, C.: *Cellulose Nitrate in conservation*. California: The Getty Conservation Institute. 1988.

SEYMOUR, R.B.; CARRAHER, C.E. *Química de los polímeros*. Barcelona: Reverté, 1996.

SHAH, V. *Handbook of plastics testing and failure analysis*. New Jersey: Wiley-Interscience, 2007.

SHASHOUA, Y.; BRADLEY, S.M.; DANIELS, D.: 'Degradation of cellulose nitrate adhesive'. *Studies in Conservation*, n.37, 1992, pp. 113-119.

SHASHOUA, Y.: 'Barbie Gets Cool', *Danvak-Årsskrift*, Abril 1999, pp.18-19.

SHASHOUA, Y. *Inhibiting the deterioration of plasticized poly (vinyl chloride)- a Museum Perspective* (PhD Thesis) Technical University of Denmark, September 2001.

SHASHOUA, Y.: 'Inhibiting the deterioration of plasticised poly(vinyl chloride) in museum collections'. *Conservation Science 2002. Papers from the Conference held in Edinburgh, Scotland 22-24 May 2002*. London: Archetype Publications, 2003, pp.58-64.

SHASHOUA, Y. 'Plastics'. MAY, E.; JONES, M. (eds.): *Conservation Science*. Cambridge: RSC Publishing, 2006, [A].

SHASHOUA, Y. 'Inhibiting the Inevitable; Current Approaches to Slowing the Deterioration of Plastics'. *Macromolecular Symposia*, n. 238, 2006, pp.67-77 [B].

SHASHOUA, Y. *Conservation of Plastics*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2008.

SHEARER, R.R. 'Marcel Duchamp: A Readymade Case for Collecting Objects of Our Cultural Heritage along with Works of Art'. *Tout-Fait. The Marcel Duchamp Studies Online Journal*, vol 1, n.3, 2000. Disponible en http://www.toutfait.com/online_journal_details.php?postid=1090&keyword [último acceso: 2 de Enero de 2010].

SILVA, M. 'Investigating cellulose nitrate degradation caused by fungal attack'. *Postprints of The Future of the Twentieth Century-collecting, interpreting and conserving modern materials*. Second Annual Conference Arts and Humanities Research Board. Winchester 26-28 July 2005, 2006, pp. 72-76.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M. *Análisis Instrumental*, México: McGraw Hill, 1989.

SMITH, B.E. (ed.). *The Century Dictionary and Cyclopaedia Supplement*, vol. XI. New York: The Century Co., 1910.

SMITH, W.F. *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. Madrid: McGraw Hill, 1998.

SOCRATES, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Chartes* (3ª Ed.), West Sussex : Johnn Wiley and Sons Ltd, 2001.

SONODA, N.; RIOUX, J.P. 'Identification des matériaux synthétiques dans les peintures modernes I. Vernis et liants polymères'. *Studies in Conservation*, vol. 35, n.4, 1990, pp. 189-204.

STELLMAN, J.M. *Encyclopaedia of occupational health and safety*, vol. IV. Geneva: International Labour Office, 1998.

STEWART, R.; LITTLEJOHN, D.; PETHRICK, R; TENNENT, N; QUYE, A.: 'Degradation Studies of Cellulose Nitrate Plastics' en HEUMAN, J. (ed.) *From Marble to Chocolate: The Conservation of Modern Sculpture*. London: Archetype, 1995, pp. 93-97.

STEWART, R.; LITTLEJOHN, D.; PETHRICK, R; TENNENT, N; QUYE, A. 'The use of accelerated ageing tests for studying the degradation of cellulose nitrate'. *Preprints of the 11th ICOM-CC Triennial Meeting. The Hage, 12-16 September 2005*, 2006, pp. 67-70.

ST-LAURENT, G. *The Care and Handling of Recorded Sound Materials*. Music Division National Library of Canadá, Enero 1996. Disponible en <http://palimpsest.stanford.edu/byauth/st-laurent/care.html>. [último acceso: 28 de abril de 2009] .

STRINGARI, C.: 'The Identification and Characterization of Acrylic Emulsion Paint Media'. *Modern Organic Materials*. Edimburg: Scottish Society for conservation and restoration, 1988.

STUART, B. *Analythical techniques in materials conservation*. Chichester: Wiley, 2007.

STUART, B. *Polymer Analysis*. Chichester: Wiley, 2002.

TANGUY, S. 'The Progress Big Man A Conversation with Ron Mueck'. *Sculpture Magazine*, vol. 22, n. 6, July/August, 2003. Disponible en http://www.sculpture.org/documents/scmag03/jul_aug03/mueck/mueck.shtml [último acceso: 2 de Junio de 2009].

TENNENT: 'An Introduction to Polymer Chemistry Relevant to Plastics Collections'. *Modern Organic Materials*. Edimburg: Scottish Society for conservation and restoration, 1988, pp.3-10.

TESTER, D.A.: *Developments of PVC technology*. London: Applied Science Publishers, 1973.

TEXLOC CLOSET, *Plastic materials-Identification Chart*, 1997. Disponible en http://texloc.com/closet/cl_plasticsid.html [último acceso: 2 de Enero de 2010]

The shorter Oxford English dictionary on historical principles. Oxford: Clarendon Press, 1980.

THEN, E.; OAKLEY, V. 'A Survey of Plastic Objects at The Victoria and Albert Museum'. *V&A Conservation Journal*, n.6, January, 1993. Disponible en http://www.vam.ac.uk/res_cons/conservation/journal/conservation_journal_6/plastic_objects/index.html [último acceso: 7 de febrero de 2010]

THORNTON, J. 'The History, Technology and Conservation of Architectural Papier-Mâché'. *Journal of the American Institute for Conservation*, 1993, vol. 32, n. 2, pp. 165-176.

TÍMÁR-BALÁZSY, A.; EASTOP, D. *Chemical Principles of Textile Conservation*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999

TITOW, W.V. *PVC Technology*. London: Elsevier Applied Science, 1984.

TURNER, J. (ed.) *The Dictionary of Art*. London: Macmillan, 1996.

TWENEY, C.F.; HUGHES, L.E.C. (dir.) *Chambers Diccionario Científico y Tecnológico*. Barcelona: Omega, 1979.

UNITED STATES GOVERNMENT PRINTING OFFICE (ed.). *Trials of War Criminals Before de Nuernberg Military Tribunals*, vol. VII, Washington, 1956.

VAN DER REYDEN, D.; WILLIAMS, D. 'The Technology and Conservation treatment of a 19th Century 'Papier-Mâché' Chair'. *Preprints of the AIC 14th Annual Meeting*. Chicago, 1986, pp. 125-146.

VAN DULKEN, S. *British Patents of Invention, 1617 – 1977: a Guide for Researchers*. London: British Library, 1999.

VAN OOSTEN, T.; SHASHOUA, Y.; WAENTIG, F. *Plastics in art : history, technology, preservation*. Munchen: Siegl, 2002.

VAN OOSTEN, T. 'Here today, gone tomorrow? Problems with plastics in Contemporary Art'. *Modern Art, who cares? An interdisciplinary research project and an international symposium on the conservation of modern and contemporary art*. London: Archetype, 2005, pp. 158-163.

VERLEYE, G.A.L.; ROEGES, N. P; DE MOOR, M. O. *Easy identification of plastics and rubbers*. Shawbury: Rapra Technology, 2001.

VIAN, A. *Introducción a la Química Industrial*. Barcelona: Reverté, 1994.

WALSH, B. 'Identification of cellulose nitrate and acetate negatives by FTIR'. *Top Photograph Preserve*, n.6, 1995, pp 80-97.

WALTON, F.: *Improvements in the manufacture of varnish, and in treating oils, also in the application of products obtained therefrom*. Patente GB 209. 23 de Julio de 1860.

WALTON, F.: *Improvements in the manufacture of varnishes applicable to the waterproofing and coating of fabrics and other uses*. Patente GB 2,440. 30 de Septiembre de 1861.

WALTON, F. *Improvements in the manufacture of fabrics for covering floors and other surfaces, and in the apparatus employed therein*. Patente GB 1,037. 25 de Abril de 1863.

WALTON, F. *Improvements in the manufacture of floor cloths and coverings and similar fabrics, and in pavements*. Patente GB 3,210. 19 de Diciembre de 1863.

WALTON, F. *Improvements in the manufacture of floorcloth, and in apparatus employed therein*. Patente GB 3,252. 15 de Diciembre de 1865.

WARD, L. *Soft Sculpture*. Exhibition at the National Gallery of Australia, 24 April-12 July 2009. Disponible en <http://nga.gov.au/EXHIBITION/SOFTSCULPTURE/pdf/sofsculptureevents.pdf> [último acceso: 2 de Junio de 2009].

WATTS, H. *A dictionary of Chemistry and the allied branches of other sciences*. London: Longmans, Green and Co., 1872.

WHITE, J.L. *Rubber Processing: Technology, Materials, Principles*. Cincinnati: Hanser Publications, 1995.

WILES, D.M.: 'Changes in Polymeric Materials with Time' en GRATTAN, D.W. (ed.) *Saving the Twentieth Century: The Conservation of Modern Materials. Symposium '91*. Ottawa: Canadian Conservation Institute, 1993, pp. 105-112.

WILKS, E.S. 'SRUs: Using the Rules' en. *Macromolecular Nomenclature Note*, n. 18, Division of Polymer Chemistry de la American Chemical Society. Disponible en <http://www.polyacs.org/nomcl/mnn18.html> [último acceso: 3 de Marzo de 2009].

WILLIAMS, G. 'Plastic, Pop and Mass-produced Design in the V&A's Collections'. *V&A Conservation Journal*, n. 21, October 1996. Disponible en http://www.vam.ac.uk/res_cons/conservation/journal/issue21/Plastic,%20Pop%20&%20Mass/index.html [último acceso: 7 de febrero de 2010].

WILLIAMS, R. S. 'Display and storage of museum objects containing cellulose nitrate'. *CCI notes* 15/3. Ottawa: Canadian Conservation Institute, 1994.

WILLIAMS, R. S. 'The diphenylamine spot test for cellulose nitrate in museum objects'. *CCI notes* 17/2. Ottawa: Canadian Conservation Institute, 1993.

WILLIAMS, R.S. 'Care of Plastics: Malignant plastics'. *WAAC Newsletter*, vol. 24, n.1, January 2002. Disponible en <http://cool.conservation-us.org/waac/wn/wn24/wn24-1/wn24-102.html> [último acceso:10 de Enero de 2010]

WILLIAMS, R.S. 'Composition Implications of Plastics Artifacts: A Survey of Additives and Their Effects on the Longevity of Plastics'. *Saving the Twentieth Century: The Conservation of Modern Materials. Symposium '91*. Ottawa: Canadian Conservation Institute, 1993, pp.135-154.

WILLIAMSON, C.J.: '150 years of Plastics Degradation'. Allen, N.S.; Edge, M.; Horie, C.V. (Eds.) *Polymers in Conservation*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1992, pp. 1-13.

WILLIAMSON, C. 'Landmarks in the History of Plastics'. *Plastics, Collecting and Conserving*. Cambridge: NMS Publishing Limited, 1999.

WILSON, A.S. *Plasticisers: selection, applications and implications*. Shawbury: Smithers Rapra Publishing, 1996.

WISNIAK, J. 'Jöns Jacob Berzelius A Guide to the Perplexed Chemist'. *The Chemical Educator*, 2000, vol.5, n. 6, pp. 343-350.

WOHLER, J.P. 'Using patent numbers as a dating guide'. *Notes for Museum Workers*, vol. 4. Ottawa: Pat Wohler and Associates, 1998.

WOODINGS, C. *A Century of Man-Made Cellulosics*. [discurso ante la Royal Horticultural Society] Kew Gardens, 1992.

WOODINGS, C. 'A Brief History of Regenerated Cellulose Fibres'. *Regenerated Cellulose Fibres*. Boca Ratón: CRC Press, 2001.

WORDEN, E. *Nitrocellulose industry*. New York: Van Nostrand Company, 1911.

WRIGHT, D.C. *Environmental stress cracking of plastics*. Shawbury: Rapra Publishing, 1996.

YARSLEY, V.E.; COUZEN, E.G.: *Plastics*. London: Penguin Books, 1945.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE BELLAS ARTES
DEPARTAMENTO DE PINTURA



LOS PLÁSTICOS EN EL ARTE Y EL DISEÑO HASTA 1945:
HISTORIA, TECNOLOGÍA, CONSERVACIÓN E IDENTIFICACIÓN

ANEXOS

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

SILVIA GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA

Bajo la dirección de la doctora
Margarita San Andrés Moya

Madrid, 2010

ANEXO 1.	
ACRÓNIMOS EMPLEADOS PARA DESIGNAR DIVERSOS TIPOS DE PLÁSTICOS	2
 ANEXO 2	
NOMBRES COMERCIALES DE PLÁSTICOS DE MOLDEO	4
 ANEXO 3	
PRINCIPALES PATENTES RELACIONADAS CON LOS PLÁSTICOS NATURALES	23
 ANEXO 4	
PRINCIPALES PATENTES RELACIONADAS CON LOS PLÁSTICOS SEMI-SINTÉTICOS	53
 ANEXO 5	
PRINCIPALES PATENTES RELACIONADAS CON LOS PLÁSTICOS SINTÉTICOS	87

ANEXO 1

ACRÓNIMOS EMPLEADOS PARA DESIGNAR DIVERSOS TIPOS DE PLÁSTICOS

ACRÓNIMOS EMPLEADOS PARA DESIGNAR DIVERSOS PLÁSTICOS

ACRÓNIMO	NOMBRE EN INGLÉS	NOMBRE EN CASTELLANO
AAS	Poly (acrylonitrile-co-acrilate-co-styrene)	Poli (acrilonitrilo-acrilato-estireno)
ABS	Acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer	Acrilo-butadieno-estireno
CA	Cellulose acetate	Acetato de celulosa
CN	Cellulose nitrate	Nitrato de celulosa
CS	Casein (plastic)	Plásticos de Caseína
CTA	Cellulose triacetate	Triacetato de celulosa
EPS	Expandable polystyrene	poliestireno expandido
EPS	Expanded PS	Poliestireno Expandido
EVA	Ethylene vinyl acetate copolymer	Copolímero acetato etilen-vinilo
HDPE	High density polyethylene	Polietileno de alta densidad
LDPE	Low density polyethylene.	Polietileno de baja densidad
MDPE	Medium density polyethylene	Polietileno de media densidad
MF	Melamine formaldehyde	Melamina formaldehído
PA	Polyamide (Nylon)	Poliamida (nylon)
PAN	Polyacrylonitrile	Poliacrilonitrilo
PC	Polycarbonate	Policarbonato
PE	Polyethylene	Polietileno
PF/FF	Phenol formaldehyde	Fenol Formaldehído
PMMA	Poly(methyl methacrylate)	Poli(metil metacrilato)
PP.	Polypropylene	Polipropileno
PS	Polystyrene	Poliestireno
PTFE	Polytetrafluoroethylene (<i>Teflón</i>)	Poli(tetrafluoroetileno)
PU	Poliurethane	Poliuretano
PVC	Polyvinyl chloride	Policloruro de vinilo
TUF	Tiourea formaldehyde resins	Tiourea formaldehído
UF	Urea formaldehyde resins	Urea formaldehído

ANEXO 2

NOMBRES COMERCIALES DE LOS PLÁSTICOS DE MOLDEO

ANEXO 2

NOMBRES COMERCIALES DE LOS PLÁSTICOS DE MOLDEO

A continuación se muestran por orden alfabético algunas de las principales denominaciones empleadas en la comercialización de diferentes materiales plásticos de moldeo¹.

No obstante hay que señalar que, tal y como se ha mencionado a lo largo de esta Tesis, muchas denominaciones comerciales exitosas se han mantenido a pesar de que su composición inicial haya sufrido modificaciones, por lo que estas equivalencias deben ser tomadas con reservas. Los significados de los acrónimos que figuran en esta tabla quedan reflejados en las últimas hojas de este Anexo.

A

NOMBRE COMERCIAL	MATERIAL	FABRICANTE
ABALAK	PF barniz	<i>Kunsthharzfabrik Dr. Fritz Pollak, Vienna,</i>
ACELLOID	CA	<i>General Plastics Corp. London, SE13, England</i>
ACELOID	CA	<i>CIE, Petit-Colin-Oyonnithé, Paris, France</i>
ACELOSE	CA	<i>American Cellulose Company, Indianapolis, USA</i>
ACETA	CA	<i>CIE, Petit-Colin-Oyonnithé, Paris, France</i>
ACETALOID	CA	<i>Acetate Products Corp. Ltd. London, England</i>
ACETOID	CA	<i>Punfield & Barstow Ltd., London, England</i>
ACETOL	CA	<i>Societe des Usines Chim. Rhone-Poulenc, Paris, France</i>
ACETOPHANE	CA film	<i>Societe Industrielle de l'Acetophane,</i>
ACETYLON	CA	<i>Dynamit A.G., vorm. Nobel, Hamburg, Germany</i>
AGALYN	CN	<i>J.D. Whyte Co. Pittsburgh, PA. USA</i>
AKALIT	CS	<i>Akalit Kunsthornwerke A.G. Vienna, Austria</i>
ALADDINITE	CS	<i>Aladdinite Co. Inc. Orange NJ USA</i>
ALBERIT	PF	<i>Chem. Fab. DR. Kurt Albert,</i>

¹ Tabla realizada a partir de los datos proporcionados por la *Plastics Historical Society*, la base de datos *Cameo* (Museum Fine Arts, Boston) y del texto de Jeffrey L. Meikle (MEIKLE, 1997).

		<i>Wiesbaden, Germany</i>
ALBERTOL	PF	<i>Rohm & Haas, Philadelphia, PA USA</i>
ALBOLIT	PF	<i>Augsburger Kunsthartz-Fabrik Augsburg, Germany</i>
ALBORESIN	UF	<i>Kontakt-Rommler A.G. Frankfurt, Germany</i>
ALBORID	CN	<i>Kausch</i>
ALCOLITE	CN	<i>Ransom & Rudolph Co. Toledo, Ohio, USA</i>
ALDUR	UF	<i>Aldur Corp. Brooklyn, NY, USA</i>
ALDYDAL	PF	<i>I.G. Farbenindustrie A.G. Frankfurt, Germany</i>
ALGALITH	CS	<i>de Charraud, Rueil, France</i>
ALINO	CN	<i>R. Strauss & Co. Frankfurt, Germany</i>
ALKALIT	CS	<i>Alkalit Kunsthornwerke, A.G. Vienna, Austria</i>
ALTUGLAS	PMMA	<i>Altuglas</i>
AMALITH	PF	<i>Kausch</i>
AMBERDEEN	PF	<i>Kausch</i>
AMBERGLOW	PF	<i>Labs. Industriels d'Asnieres, Paris, France</i>
AMBERIT	PF	
AMBRASIT	PF	<i>Chem.Fab.Ambrasit, Vienna, Austria</i>
AMBROIN	PF	<i>Ver. Isolatorenwerke A.G. Vienna Austria</i>
AMERITH	CN	<i>Celluloid Corp. Newark NJ USA</i>
AMEROID	CS	<i>American Plastics Corp. New York, USA</i>
AMIANINE	Plástico Copal	<i>Societe Roux, Paris, France</i>
AMZYLOLITHE	CA	<i>Societe Lyonn. de Celluloide, Lyon, France</i>
ARDENITE	PF	<i>F G Stokes, Ltd. Altrincham, England</i>
ARGOLIT	CS	<i>Argo Chem. u. Nahrungsmittel Fabrik., Prerov, Czechoslovakia</i>
ASKOL	PF	<i>Anglo-Scottish Chem. Co.</i>
ATHROMBIT	CN	<i>F & M Lautenschlaeger, Munich, Germany</i>
ATLAS	PF	<i>H Clarke & Co. Manchester, England</i>
ATLASTIK	CN	<i>Atlas Ago Chem. Fab. A.G. Leipzig, Germany</i>
AVECOLITE	PF	<i>Willmott, Sons & Phillips Ltd. England</i>
AXOLITH	CS	<i>Societe l'Oyonnaxienne, Oyonnax, France</i>

B

NOMBRE COMERCIAL	MATERIAL	FABRICANTE
BAKELAQUE	PF laca	<i>Attwater & Sons, Preston, England</i>
BAKELITE	PF	<i>Bakelite Corp, New York, NY</i>
BANDALASTA	UF	<i>Brookes & Adams, England</i>

BASELON		<i>C.Basse & Cie, Luedenscheid, Germany</i>
BCM BROWNIE		<i>Brownie Wireless Co, London, England</i>
BEACON	UF	
BEATL	UF	<i>Beatl Sales Ltd, England</i>
BEETLE	UF	<i>Beetle Products Co Ltd, England</i>
BELPLASTIC		<i>Belplastic Ltd, London W11, England</i>
BENNETATE	CA	
BERNIT	CA	<i>Zelluloidwaren Fabrik, Zollikofen,Switzerland</i>
BEX		<i>British Xylonite Co. Ltd. London, UK</i>
BEXITE		<i>British Xylonite Co. Ltd. London, UK</i>
BEXOID	CA	<i>British Xylonite Co. Ltd. London, UK</i>
BIKARTON	PF	
BIRMITE	PF	<i>E.Elliott, Birmingham</i>
BITUBA	PF	
BOGOPHANE	Viscosa	<i>Soc. Anon. Bogophane, Palermo, Italy</i>
BOIS DURCI	albumen	<i>Companie Generale d'Electricite, Paris</i>
BONNYWAVE	PF, UF	<i>Reynolds Spring Co., Jackson, Mich.</i>
BOSCHBAKELIT	PF	
BRITMAC	PF, CS	<i>CH Parsons Ltd., Birmingham, UK</i>
BRITSULITE	PF	<i>British Insulite Ltd., Rochdale, UK</i>
BROLONKAPSELN	Viscosa	<i>Chem. Fab. Heyden AG, Dresden- Radebeu, Germany</i>

C

NOMBRE COMERCIAL	MATERIAL	FABRICANTE
CAMPBELLITE	PF laminado	<i>Cambell Fibre Co. Stanton, Del.</i>
CAMPHOID	CN	
CAPIES VISCOSÉ	Viscosa (embalaje)	<i>Du Pont Cellophane Co. Delawanna, NJ</i>
CARBOLITE	PF	<i>Soc. Ind. des Matieres Plastiques, France</i>
CARBOLOID	PF	<i>Carboloid Products Corp. New York, NY</i>
CARNALITHE	CS	<i>Barthelemy</i>
CARTA	PF papel	<i>Isola-Werke AG, Duren, Germany</i>
CASCAPHANE	CN	<i>Cascaloid Ltd Leicester, UK</i>
CASEILITHE	CS	<i>Soc. Ind. du Celluloide, Paris, France</i>
CASOIDE	CS	
CASOLITH	CS	<i>LM Mears & Co. London, UK</i>
CASSOID	Cs	<i>Maison Blanpain, Ezy, France</i>
CATALIN	PF colada	<i>Amerian Catalin Corp. New York, NY</i>
CEGEITE	?	<i>Cie. Generale d'Electricite, Paris, France</i>
CELANESE	CA	<i>Celanese Corp. New York, NY</i>
CELASTIC	CN	<i>Celastec Corp. Arlington, NJ</i>
CELASTOID	CA	<i>British Celanese Ltd. London, k</i>
CELESCOT	CN	<i>Celestec Co. Toledo, Ohio</i>
CELLABUTOL	CN	<i>IG Farbenindustrie Frankfurt, Germany</i>

CELLANITE	laminado	<i>Micanite & Insulators Co. London, UK</i>
CELLASTINE	CA	<i>British Celanese Ltd. London, UK</i>
CELLEMIT	CA	
CELLESTA	CN	<i>Verein fur Chem. Industrie, Frankfurt, Germany</i>
CELLGLASS	Viscosa	<i>Chem. Fab. Cellglass, Holland</i>
CELLIT	CA	<i>Farbenfabriken Fried. Bayer, Leverkusen, Germany</i>
CELLOMOLD	CA	<i>FA Hughes Ltd. London, UK</i>
CELLON	CA	<i>Deutsche Celluloid Fabrik, Eilenburg, Germany</i>
CELLOPHAN	Viscosa	<i>IG Farbenindustrie AG, Frankfurt, Germany</i>
CELLOPHANE	Viscosa	<i>Societe la Cellophane, Paris, France</i>
CELLOSITE	CA embalaje	<i>Ettore Rossi, Milan, Italy</i>
CELLUCLAIRE	CN embalaje	
CELLUIN	CA	<i>Pavel Rie & Sohn, Prague, Czechoslovakia</i>
CELLULINE	CN	
CELLULIT	CS	<i>Societe Ind. du Celuloide, Paris, rance</i>
CELLULODINE	CN	
CELLULOID	CN	<i>Celluloid Corp. Newark, NJ</i>
CELLULOSINE	CN	<i>Cadoret & Degraide</i>
CELLUTITE	CA	<i>G Convert & Cie. Paris, France</i>
CELLUVERT	CS	<i>Soc. Ind. du Celluloide, Paris, France</i>
CELORON	PF	<i>Continental-Diamond Fibre Co. Bridgeport, Pa</i>
CELTID	CN	<i>Rhein. Gummi u. Cell Fabrik, Mannheim, Germany</i>
CERVINITE	CA	<i>Zelluloidwaren Fabrik, Zollikofen, Switzerland</i>
CETAPHANE	Viscosa	<i>Transparent Paper Ltd. Bury, UK</i>
C-E 950	PF	<i>Coe Labs. Inc. Chigago, Ill</i>
C.F.BOARD	PF laminado	<i>Campbell Fibre Co. Stanton, Del</i>
CINELIN	CN ó CA	<i>Cinelin Co. Indianapolis, Ind</i>
CIRO	CN	<i>Celluloid Printers Ltd. England</i>
CLAR-APEL	Viscosa	<i>Du Pont Cellophane Inc. New York, NY</i>
CLARIFOIL	CA embalaje	<i>British Celanese Ltd. London, UK</i>
CLAUDILITHE	CS	
CLEMATEITE	PF	
CLEMATITE	Bituminoso	
CLUBMAN	CA	<i>AW Kanis, London, UK</i>
COLTROCK	PF	<i>Colt's Patent Firearms Mfg. Co. Hartford, Conn</i>
COLTSTONE	Plástico moldeo en frio	<i>Colt's Patent Firearms Mfg. Co. Hartford, Conn</i>
CONDENSITE	PF	<i>Bakelite Corp. New York, NY</i>
CORALEX	PF	<i>Societe Francaise, Vitry, France</i>
CORNALITHE	CS	<i>de Charraud, Rueil, France</i>
CORNIT	Plástico cuerno	
CORONAL	UF	<i>Societe l'Ambrolithe, Paris, France</i>

COROZITE	CS	<i>Soc. Anon. Prodotti Corozite, Gorlago, Italy</i>
CRAYONNE	CA	<i>Crayonne Ltd, Bexley, Kent, UK</i>
CRISTALUX	CA lámina	<i>Cetate Products Corp. Ltd. London, UK</i>
CRISTALYX	UF	<i>Edgard Israel, France</i>
CRISTORE	CA	<i>Speights Ltd. UK</i>
CRYSTALITE	UF	<i>Rohm & Haas, Philadelphia, Pa</i>
CRYSTALLIN	PF colada	<i>Crystillin Products Corp. Brooklyn, NY</i>
CRYSTUR	UF colada	<i>Panplastics Heyden Chem. Co. Garfield, NJ</i>
CUMAR	Resina cumaron	<i>Barrett Co. New York, NY</i>
CURVITAS	CA?	<i>AW Kanis, London, England</i>

D

NOMBRE COMERCIAL	MATERIAL	FABRICANTE
DAMARDA	PF laca	<i>Bakelite Ltd. London, UK</i>
DEKORIT	PF colada	<i>Dr. F Raschig, Gmbh, Ludwigshafen, Germany</i>
DILECTO	PF laminado	<i>Continental-Diamond-Fbre Co. Newark, Del</i>
DIOFERRIT	CN	
DOBROID	CS	<i>John Dobson Ltd. Milnthorpe, UK</i>
DORCASINE	CS	<i>Charles Horner Ltd. UK</i>
DOREX	PF	<i>Dorex, Paris, France</i>
DUMOLD	CN	<i>Du Pont Viscoloid Co. Arlington, NJ</i>
DURA C	PF	
DURANOID	PF+shellac	<i>Speciality Mfg. Co. Hoosick Falls, NY</i>
DURAX	PF	<i>Isola-Werke, Duren, Germany</i>
DUREZ	PF	<i>General Plastics Inc. N.Tonawanda, NY</i>
DURITE	PF	<i>Stokes & Smith Co. Philadelphia, Pa</i>
DURIUM	PF	<i>Durium Products Corp. New York, NY</i>
DUROID	PF	<i>Bakelite Co. France</i>
DUROLIT	PF colada	<i>Societe de Duroid, Enghien, France</i>
DUOPHENE	PF	<i>Scott Bader & Co. London, UK</i>
DUOWARE	UF	<i>USA</i>

E

NOMBRE COMERCIAL	MATERIAL	FABRICANTE
EBONESTOS		<i>Ebonestos Insulators Ltd. London, UK</i>
ECA	CS	<i>Bruggemann & Cia. Mexico</i>
ECAILLE	PF colada	<i>Labs. Indus. d'Asnieres, Paris France</i>
ELASTOLITH	PF colada	<i>Herold AG, Hamburg, Germany</i>
ELEPHANTIDE	laminado	<i>Mica & Insulating Supplies Co. UK</i>
ELO	PF	<i>Birkby's Ltd. Liversedge, Yorkshire, UK</i>
EMUR	CN	<i>Eberhard Mueller, Remscheid Germany</i>
ENDURA	UF	
EOLIT	PF	<i>Kunsthartzfabrik, Dr. F Pollak, Vienna,</i>

		<i>Austria</i>
ERGOLITH	CS	<i>McLeod & McLeod, London, UK</i>
ERINOFORT	CA	<i>Erinoid Ltd. Stroud, UK</i>
ERINOID	CS	<i>Erinoid Ltd. Stroud, UK</i>
ESBRILITH	CS	<i>Rheinischesfarbwerk, Berlin, Germany</i>
ESTRALIT	PF	

F

NOMBRE COMERCIAL	MATERIAL	FABRICANTE
FABROIL	PF	<i>General Electric Co. Schenectady, NY</i>
FABROLITE	PF	<i>Commercial Utilities Ltd. London, UK</i>
FANTASIT	CS	<i>Rhein. Westfal. Sprengstoff AG, Troisdorf, Germany</i>
FATURAN	PF colada	<i>Dr. H Traun u. Sohne, Hamburg, Germany</i>
FERROZEL	PF laminado	<i>Deutsche Ferrozell Ges. Augsburg, Germany</i>
FIBERLOID	CN	<i>Fiberloid Corp, Indian Orchard, Mass</i>
FIBESTOS	CA	<i>Fiberloid Corp, Indian Orchard, Mass</i>
FIMIELITE	PF	
FIRMOID	CN, CA	<i>Bluemel Bros. Ltd. Wolston, UK</i>
FLAKA KAPSELN	CA	<i>Kalle & Co. AG, Wiesbaden-Biebrich, Germany</i>
FOORD'S CASEIN PLASTIC	CS+cáscara coco	
FORMALITE	PF	<i>Bakelite Ltd. Greet, UK</i>
FORMICA	PF laminado	<i>Formica Insulation Co. Cincinnati, Ohio</i>
FORMITE	PF colada	<i>Bakelite Ltd, Greet, UK</i>

G

NOMBRE COMERCIAL	MATERIAL	FABRICANTE
GALAKERITE	CS	<i>Soc. Ital. Galakerite, Milan, Italy</i>
GALALITH	CS	<i>Intern. Galalith Ges. Harburg, Germany</i>
GALATIX	CS	<i>Lumos & Co. London, UK</i>
GALLIPERLE	CS	<i>Cie. Generale d'Electricite, Paris, France</i>
GESUNDHEITES-PASS	CN	<i>Braun & Co. Berlin, Germany</i>
GLIDER	CA	<i>AW Kanis, London, UK</i>
GLOBERITE	CS	<i>Soc. Indus. Globerte, Milan, Italy</i>
GLORIT	CS	<i>Schiel a Spol. Sternberg, Czechoslovakia</i>
GUMMITE	Bituminoso	<i>Mfr. d'Isolants et Objets Moules, France</i>
GUMMON	PF moldeado en frío	<i>Rhein. Westfal. Sprengstoff AG, Troisdorf, Germany</i>

H

NOMBRE COMERCIAL	MATERIAL	FABRICANTE
HAEFELYTE	CS, PF	<i>Emil Haefely & Cie. Basel, Switzerland</i>
HAGOLIT	CA	<i>Gebr. Eckert, Nurnberg, Germany</i>
HAI-HO	CN	<i>Hainich-Holz, Gmbh, Langensalza, Germany</i>
HAIMANITE	Albúmina	
HALEX		<i>British Xylonite Co. London</i>
HALOLUME	CA	<i>British Elect. Installations Co. London,</i>
HARES	PF	<i>Roemmler AG, Spremberg, Germany</i>
HARESIT	PF	<i>Roemmler AG, Spremberg, Germany</i>
HAREX	PF laminado	<i>Roemmler AG, Spremberg, Germany</i>
HARLEQUIN	UF	<i>England</i>
HASTRA	CS	<i>Hastra Kunstharz Presswerk, Vienna, Austria</i>
HAVEG	PF	<i>Saeureschutz Ges., Berlin, Germany</i>
HECOLITE	CN	<i>Heko-Werke, Berlin, Germany</i>
HEKOLITH	CN	<i>Heko-Werke, Berlin, Germany</i>
HELIOSIT	PF	<i>Kontakt-Rommler AG, Frankfurt, Germany</i>
HEROLITH	PF	<i>Herold AG, Hamburg, Germany</i>
HORNIT	CS	<i>Gottfried Probst, Nurnberg, Germany</i>
HYALIN	CN	
HYCOLOID	CN, CA	<i>Hygienis Tube & Container Co. USA</i>
HYLI	CN	<i>Hygienische Ind. Ostertag, Ludwigsberg, Germany</i>

I

NOMBRE COMERCIAL	MATERIAL	FABRICANTE
IBEROLITHE	PF	<i>Soc. L'Orolithe, Rueil, France</i>
IDELITE	PF	<i>Bakelite Ltd., London, UK</i>
IDYTOL	PF	
INDA	CS	<i>Amer. Machine & Foundry Co., Brooklyn, NY</i>
INDESTRUCTO	CN/vidrio	<i>Indestructo Glass Corp., Farmingdale, NY</i>
INDURITE	PF	<i>Indurite Sales Ltd., London, UK</i>
INFUSELAX	UF laca	<i>Beetle Products Co., London, UK</i>
INSULOID	CA embalaje	<i>Harold Levey, New Orleans, USA</i>
ISOGALITHE	CS	<i>Garraud, Tailleburg, France</i>
ISOLID	PF	<i>Soc. Francaise, Vitry, France</i>
ISOLIERSTAHL	PF	
ISOLIT	PF laminado	<i>Soc. Francaise, Lyon, France</i>
ISOLITHE	PF	<i>Soc. Beguin, Paris, France</i>
ISOLOID	CA	<i>Charles Martn, Levallois, France</i>
ISOPHAN	EC embalaje	<i>Cellonwerke, Charlottenburg, Germany</i>

IVALEUR	CN	<i>Celluloid Corp., Newark, NJ</i>
IVOIT	PF	<i>Kunsthartzfabrik Dr. F Pollak, Vienna, Austria</i>
IVORAX	PF	<i>Herold AG, Hamburg, Germany</i>
IVORIDE	CN	<i>Daniel Spill & Co., London, UK</i>
IVORY CROSS	CA	<i>AW Kanis, London, UK</i>
IVRIT	PF	<i>Etabliss. Kuhlmann, Paris, France</i>
IVRITE	PF	<i>Soc. anon. Ivra, Torino, Italy</i>
IVRYNE	CS	<i>Etabliss. Feuillant</i>
IXOLAIN	PF	

J

NOMBRE COMERCIAL	MATERIAL	FABRICANTE
JARAX	PF laminado	<i>Jaroslav's Glimmer-Waren Fab. Berlin, Germany</i>
JOANITE	PF colada	<i>Joanite Co. Brooklyn, NY</i>
JUVELITH	PF colada	<i>Kunsthartzfabrik, Dr. Pollak, Vienna, Austria</i>

K

NOMBRE COMERCIAL	MATERIAL	FABRICANTE
KARBOLITE	PF	
KAROLITH	CS	<i>American Plastics Corp. New York, NY</i>
KASINOID	CS	<i>AW Kanis, London, UK</i>
KELACOMA	PF /UF	<i>Kelacome Ltd., Welwyn Garden City, UK</i>
KELLITE	PF	<i>Kellogg Switchboard & Supply Co., Chicago, Ill</i>
KERALON	CS	
KERIT	CS	<i>Internat. Galalith Ges., Harburg, Germany</i>
KERONYX	CS	<i>Aberdeen Combworks Co. Ltd, Aberdeen, UK</i>
KINONGLAS	CN/vidrio	<i>N Kinon, Aachen, Germany</i>
KODALOID	CN film	<i>Eastman Kodak Co., Rochester, NY</i>
KODAPAK	CA	<i>Eastman Kodak Co., Rochester, NY</i>
KOPAN	PF	<i>Kunsthartzfabrik, Dr Pollak, Vienna, Austria</i>
KORATON	PF	<i>Wedig & Reuss, Eilenburg, Germany</i>
KYLOID	CS	<i>Kyloid Co., Muskegon, Mich.</i>

L

NOMBRE COMERCIAL	MATERIAL	FABRICANTE
LACANITE	PF	<i>American Record Corp., Scranton, Pa.</i>
LACCAIN	PF	<i>Louis Blumer, Zwickau, Germany</i>
LACRINOID	CS	<i>Lacrinoid Products Ltd., London, UK</i>
LACTILITH	CS	<i>Charles C Fitzroy, London, UK</i>
LACTITE	CS	
LACTITIS	CS	
LACTOID	CS	<i>British Xylonite Co., UK</i>
LACTOITE	CS, CN	<i>France</i>
LACTOLITHE	CS	<i>Glogau & Cie., Vitry, France</i>
LACTONITE	CS	<i>British Lactonie Co., London, UK</i>
LACTOPHANE	CS embalaje	<i>Poyser Advert. Agency, London, UK</i>
LAETELITE	CS	
LAMINOL	PF laminado	<i>Ellison Insulations Ltd., Birmingham, UK</i>
LENNITE	PF	<i>Ohio Chem. & Mfg. Co., Cleveland, Ohio</i>
LEUKORIT	PF	<i>Dr. F Raschig GmbH, Ludwigshafen, Germany</i>
LINGA-LONGA	UF	<i>Beatl Sales Co. London, UK</i>
LITHENE	CA	<i>Plastic Moulding Co. Ltd., London, UK</i>
LONARIT	CA	<i>Lonarit Ges., Berlin, Germany</i>
LOR-WAL-LITH	PF	<i>Chemie. u. Technik, JMS, GmbH, Hamburg, Germany</i>
LUCENT REEL	CN	<i>Rex Campbell & Co., UK</i>
LUCIENIT	PF	<i>Lucien Eiltsen</i>
LUCITE	CN, PMMA	<i>Du Pont Viscoloid Co. Arlington, NJ</i>
LUGDOMITE	CA	<i>Societe Lyonnaise de Celluloid, Lyon, France</i>
LUMARITH	CA	<i>Celluloid Corp. Newark, NJ</i>
LUPINITE	CS	
LUXALIN	CN	<i>Du Pont Viscoloid Co. Arlington, NJ</i>
LUXALITH	CS	<i>Societe l'Oyonnaxienne, Oyonnax, France</i>
LUXAN	UF	<i>Luxite Inc. Boston, Mass.</i>
LUXITE	UF	<i>Luxite Inc. Boston, Mass.</i>
LUXOLITH	CS	<i>Societe l'Oyonnaxienne, Oyonnax, France</i>

M

NOMBRE COMERCIAL	MATERIAL	FABRICANTE
MACOID	CN laca	<i>Crawford MacGregor & Canby, Dayton, Ohio</i>
MAGRANIT	PF laminado	<i>Australia</i>
MAKALOT	PF	<i>Makalot Corp., Boston, Mass.</i>
MALEAZE	PF	
MARBLENE	CA lámina	<i>Waite & Son Ltd., London, UK</i>
MARBLLETTE	PF	<i>Marbllette Corp., Long Island, NY</i>

MARBLOID	CA lámina	<i>Speights Ltd., London, UK</i>
MARBOLITH	PF	<i>Herold AG, Hamburg, Germany</i>
MARGOLIT	Cold moldeado	<i>Ver. Isolaterenwerke AG</i>
MASA	PF	<i>Masa Gmbh, Berlin, Germany</i>
MASTOLITE	PF	<i>Symentis Pdts. Ltd., Eccles, UK</i>
MASURON	CA	<i>John W Masury & Sons, Brooklyn, NY</i>
MEC	CA	<i>Minerva Engineering Co., London, UK</i>
MEGOHMAX	PF	<i>John Moores & Co., Lancashire, UK</i>
MEGHOMIOR	PF	<i>John Moores & Co., Lancashire, UK</i>
MEGHOMIT	PF	<i>John Moores & Co., Lancashire, UK</i>
MERGALTHE	CS	<i>de Charraud, Rueil, France</i>
METAKALINE	PF	
METDURO	PF	<i>Metduro Ltd., London, UK</i>
MICAFOLIUM	PF	
MICARTA	PF laminado	<i>Westinghouse Elect. & Mfg. Co., Pittsburg, Pa.</i>
MICOLITE	PF	<i>Paul Edgard Basset, Paris, France</i>
M.L.	UF	<i>Beatl Sales Co. London UK</i>
MOLDARTA	PF UF	<i>Westing. Elect. & Mfg. Co., Pittsburg, Pa.</i>
MOLDITE	CA	<i>American Cellulose & Chem. Mfg. Co., New York, NY</i>
MOSKALIT	CS	<i>Moscow State Chem. Trust, Moscow, USSR</i>
MOLDENSITE	PF	<i>Damard Lacquer Co., Greet, UK</i>
MOULDRITE	PF	<i>Croydon Mouldite Ltd., Croydon, UK</i>

N

NOMBRE COMERCIAL	MATERIAL	FABRICANTE
NACARA	CN	<i>Fiberloid Corp., Indian Orchard, Mass.</i>
NACROLAQUE	CA lámina	<i>Jos. H Meyer Bros., Brooklyn, NY</i>
NEOLITH	CS	<i>Deutsche Kunsthorn Ges.</i>
NEOPHAN	CA embalaje	<i>Cellonwerke, Charlottenburg, Germany</i>
NEORESIT	PF	<i>Aug. Nowack AG, Berlin, Germany</i>
NESTORITE	PF	<i>James Ferguson & Sons Ltd., Merton Abbey, London, UK</i>
NEUTEX	CA	<i>Sicherheitsglas Neutex, Aachen Germany</i>
NEWTEX	CA cristal seguridad	<i>England</i>
NILOID	CN	<i>H Bossi,</i>
NIXONOID	CN	<i>Nixon Nitration Works, Nixon, NJ</i>
NOBELINE	PF	<i>Sicoloid Ltd., London, UK</i>
NOVELTIC	CN	<i>KF Mayer, London, UK</i>
NOVITE	PF	<i>ICI, London, UK</i>
NOVOLAK	PF	<i>Bakelite Corp., New York, NY</i>
NOVOLITHE	CA	<i>Soc. Bellignite, Bellignat, France</i>
NUPLAX	?	<i>American Nuplax Corp., New York, NY</i>
NYMPHRAP EXTRA	CA embalaje	<i>Sylvania Industrial Corp., Fredericksburg, Va.</i>

O

NOMBRE COMERCIAL	MATERIAL	FABRICANTE
OMEGITE	PF	<i>Brit. Dyestuffs Corp. Ltd., Manchester, UK</i>
OPAL	PF	<i>Kunsthartzfabrik, Fr. Pollak, Vienna, Austria</i>
ORLAK	PF	<i>Chance Bros. & Co., West Smethwick, UK</i>
ORNALITH	PF	<i>Herold AG, Hamburg, Germany</i>
OROLITHE	CA	<i>Soc. D'Orolith, Rueil, France</i>
ORTHOSPAN	CA	<i>Medical Supply Assoc. Ltd., London, UK</i>
OXYGALALITH	CS	<i>France</i>
OYOCETIL	CA	<i>Soc. L'Oyonnaxienne, Oyonnax, France</i>
OYOGALITHE	CS	<i>Soc. L'Oyonnaxienne, Oyonnax, France</i>
OYONNITHE	Cs	<i>Soc. Petit-Collin-Oyonnithe, Paris, France</i>

P

NOMBRE COMERCIAL	MATERIAL	FABRICANTE
PANELYTE	PF laminado	<i>Panelite Co., Boston, Mass</i>
PANTOLIT	PF colada	<i>Augsburger Kunsthartz-Fabrik, Augsburg, Germany</i>
PARFAIT	CN	<i>Parisien Chem. Co., Toledo, Ohio</i>
PARKESINE	CN	<i>Parkesines Co.</i>
PAXOLIN	PF laminado	<i>Micanite & Insulators Co., London, UK</i>
PEARLITE	CA lámina	<i>Speights Ltd., London, UK</i>
PEARLOID	CN lámina	<i>Jos. H Meyer Bros., Brooklyn, NY</i>
PERALIT	PF	
PERMALOID	CN	<i>Celluloid Printers Ltd., London, UK</i>
PERMANITE	CN	<i>Parker Pen Co., Jamesville, Wis.</i>
PERSPEX	PMMA	<i>ICI (Fertilizer and Synthetic Products) Ltd.</i>
PERTINAX	PF lámina	<i>Meirowsky & Co., Porz am Rhein, Germany</i>
PHENOID	PF lámina	<i>Mica Mfg. Co. Ltd., England</i>
PHENOLIC	PF	<i>American Record Corp., Scranton, Pa.</i>
PHENOLITE	PF lámina	<i>National Vulcanized Fiber Co., Wilmigton, Del.</i>
PHILITE	UF, PF	<i>NV Phillips Gloeilampenfab, Eindhoven, Holland</i>
PICAROID	CN lámina	<i>Picaroid Process Ltd., London, UK</i>
PLASKON	UF	<i>Toledo Synthetic Products Inc., Toledo, Ohio</i>
PLASS	UF	<i>Pollopas Ltd., Nottingham, UK</i>

PLASTACELE	CA	<i>Du Pont Viscoloid Co., Arlington, NJ</i>
PLASTILUME	CA	<i>WV Hutchinson, London, UK</i>
PLASTIN	CA	<i>Soc. Des Matieres Plastiques, Paris, France</i>
PLASTINE	CA	<i>Soc. Nobel Francaise, Paris, France</i>
PLASTINE	CA	<i>Sicaloid Ltd., London, UK</i>
PLASTOPAL	UF	<i>Pollopas Ltd., London, UK</i>
PLASTOSE	PF	<i>Afcom Ltd., London, UK</i>
PLEXIGLAS	PMMA	<i>Rohm&Hass / Altuglas</i>
PLUVIUSIM	UF	<i>Kunstharzfabrik, Dr Pollak, Vienna, Austria</i>
PLYAFIX	CS	<i>Jos. Nathan & Co. Ltd., London, UK</i>
PLYNALITH	CS, CA	<i>Isaac Frenkel, Paris, France</i>
POLLOPAS	UF	<i>Kunstharzfabrik, Dr Pollak, Vienna, Austria</i>
POLLOPAS	UF	<i>Pollopas Ltd., London, UK</i>
POLLOPAS	UF	<i>Venditor Gmbh, Berlin, Germany</i>
POLLOPAS-PLATTEN	UF lámina	<i>Venditor Gmbh, Berlin, Germany</i>
PORCELLANITE	CS	<i>Soc. De Charraud, Rueil, France</i>
PRESS MASS	CA	<i>Amer. Brit. Chem. Supplies Inc, New York, NY</i>
PRESSMIKANIT	PF	
PRESSZELL	PF	
PRIMALITHE	CS	<i>Cie. de Procedes Plinatus, Paris, France</i>
PRISCAL	UF	<i>Soc. anon. des Matieres Plasiques, Paris, France</i>
PROGILITE	PF	<i>Soc. resins & Vernis Artificiels, Paris, France</i>
PROTECTOID	CA embalaje	<i>Celluloid Corp., Newark, NJ</i>
PROTEOLITE	CS	<i>Ind. Ital. della Proteolite, Milan, Italy</i>
PRYSTAL	UF	<i>Soc. ind. des Matieres Plast., Paris France</i>
PRYSTAL	UF	<i>Sicaloid Ltd., London, UK</i>
PYRADIOLIN	CN lámina	<i>Du Pont Viscoloid Co., Arlington, NJ</i>
PRYAHEEL	CN	<i>Du Pont Viscoloid Co., Arlington, NJ</i>
PYRALIN	CN	<i>Du Pont Viscoloid Co., Arlington, NJ</i>
PYRALIN	CN	<i>Canadian Industries Ltd., Montreal, Canada</i>

R

NOMBRE COMERCIAL	MATERIAL	FABRICANTE
RADITE	CN	<i>Sheaffer Pen Co., Fort Madison, Iowa</i>
REDMANOL	PF	<i>Bakelite Corp., New York, NY</i>
RELIANCE	CN, CA	<i>Reliance Nameplates Ltd., Twickenham, UK</i>
REPETIT	PF	

RESAN	PF	<i>Bakelite Corp., New York, NY</i>
RESANIT	PF	<i>Kunstharzfabrik Resan, Mosbierbaum, Germany</i>
RESINIT	PF	<i>Knoll & Co., Ludwigshafen, Germany</i>
RESINOL	PF	<i>Dr. F Raschig GmbH, Ludwigshafen, Germany</i>
RESINOX	PF	<i>Resinox Corp., New York, NY</i>
RESIN SUPERBA	PF	
RESIN SUPERBO	PF	
RESISTAN	PF	<i>Kontakt-Rowmmler AG, Frankfurt, Germany</i>
RESOPAL	UF	<i>Rommmler AG, Spremberg, Germany</i>
RESOVIN	Vinílico	<i>SS White Dental Mfg. Co.</i>
REXALITH	CS	<i>Soc. la Rexalith, Paris, France</i>
REZELITE	PF	<i>Cussons Sons & Co., Manchester, UK</i>
RHODIALINE	CA embalaje	<i>Soc. des Usines Chim. Rhone-Poulenc, Paris, France</i>
RHODIALINE	CA embalaje	<i>May & Baker Ltd., London, UK</i>
RHODOID	CA	<i>Soc. des Usines Chim. Rhone-Poulenc, Paris, France</i>
RHODOID	CA	<i>May & Baker Ltd., London, UK</i>
RHODOPHANE	CA embalaje	
RICHELAIN	UF	<i>Richardson Co., Melrose Park, Ill.</i>
RJR	CS moldeado	<i>Afcom Ltd., London, UK</i>
ROANOID	UF	<i>Roanoid Ltd., Glasgow, Scotland</i>
ROCKITE	PF	<i>Rockhard Resins Ltd., London, UK</i>
ROCKSHELL	PF	<i>Rockhard Resins Ltd., London, UK</i>
RONILAC	UF	<i>Societe La Ronite, Seine, France</i>
RONISOL	PF	
RONITE	CA	
RUNERIT	PF laminado	<i>Electro-Isolier-Industrie, Wahn, Germany</i>

S

NOMBRE COMERCIAL	MATERIAL	FABRICANTE
SAMSON-CELLULOID	CN film	<i>Celluloid Corp., Newark, NJ</i>
SATOLITE	CS	<i>Sankyo Kabushiki Kaisha, Tokyo, Japan</i>
SCHELLAN	UF	<i>Kunstharzfabrik Dr Pollak, Vienna, Austria</i>
SCHELLIT	PF	<i>Kunstharzfabrik Dr Pollak, Vienna, Austria</i>
SECURITE	CA	<i>Cie. Petit-Collin-Oyonnithé, Paris, France</i>
SETACEGEITE	PF	<i>Mfr.d'Isolants et Objets Moules, France</i>
SICALITE	CS	<i>Soc. Nobel Francaise, Paris, France</i> <i>Sicaloid Ltd., London, UK</i>

SICOID	CA	<i>Soc. Nobel Francaise, Paris, France Sicaloid Ltd., London, UK</i>
SIGALEOS	PF	
SIMILEX	PF	<i>Labs. Indust. d'Asnieres, Paris, France</i>
SIMILIT	PF	<i>Labs. Indust. d'Asnieres, Paris, France</i>
SOLITH	PF	<i>Rejal a Spol., Prague, Csechoslovakia</i>
SOUVELO	UF	<i>Souvenir Mfg. Co., Birmingham, UK</i>
SPAULDITE	PF laminado	<i>Spalding Fiber Co., N. Rochester, NH</i>
SPLINTEX	CA	<i>Splinterless Glass Co. Ltd., Teddington, UK</i>
STARKWARE	UF	<i>USA</i>
STERILIN	CA	<i>Germany</i>
STREETLY	UF	<i>Streetly Mfg. Co. Ltd., London, UK</i>
SUPERISOLITE	PF	
SYLPHRAP	CA	<i>Sylvania Indus. Corp., Fredericksburg, Va.</i>
SYNTHOLITE	PF?	<i>Soc. anon. la Syntholite, Paris, France</i>
SYROLIT	CS	<i>Syrolit Ltd., Stroud, UK</i>

T

NOMBRE COMERCIAL	MATERIAL	FABRICANTE
TAUMALIT	PF	<i>Isopresswerk, Berlin, Germany</i>
TELCONAX	Bituminoso	<i>Teleg. Constr. & Maint. Co., London, UK</i>
TELCONITE	?	<i>Teleg. Constr. & Maint. Co., London, UK</i>
TELENDURON	?	<i>Thomas de la Rue & Co., London, UK</i>
TENALAN	PF	
TENAZIT	PF	<i>Allgem. Elect. Ges., Berlin, Germany</i>
TENEX	CA	<i>Tennessee Eastman Corp., Kingsport, Ten.</i>
TENITE	CA	<i>Tennessee Eastman Kodak</i>
TEXTOLITE	PF	<i>Genera Electric Co. Schenectady, NY</i>
TEXT-TILES	UF	<i>Kelacome Ltd., Welwyn Garden City, UK</i>
THIOLITE	PF	<i>Soc. Levy, Samuel, et Levy, Joinville, France</i>
TORTALOID	CA	<i>Fiberloid Corp., Indian Orchard, Mass.</i>
TORTELOID	CA	<i>Pont Viscoloid</i>
TRANSPARENTA	CA film	<i>Transparenta GmbH, Berlin, Germany</i>
TREFOIL	PF	<i>Bakelite Ltd., London, UK</i>
TRELIT	CN	<i>Norway</i>
TRIACEL	CA embalaje	
TRIOLIN	CN pavimento	<i>Rheinisch-Westfälische Sprengstoff AG Troisdorf Germany</i>
TROLIT	CN, CA	
TROLIT-SPEZIAL	PF	
TROLITAN	PF	
TROLITAN H	UF	
TROLITAN S	PF	
TROLITAX	PF laminado	

TROLITUL	Poliestireno	
TROLON	PF	
TROLON-PLATTEN	PF laminado	
TUFNOL	PF laminado	<i>Ellison Insulations Ltd., Birmingham, UK</i>
TURAX	PF	
TURBAX	PF laminado	<i>Jaroslow's Glimmer-Waren Fabrik, Berlin, Germany</i>
TURBONIT	PF	<i>Jaroslow's Glimmer-Waren Fabrik, Berlin, Germany</i>

U

NOMBRE COMERCIAL	MATERIAL	FABRICANTE
ULTRAPHAN	CA embalaje	<i>Lonza, Weil am Rhein, Germany</i>
ULTRASIT	PF	<i>Chem. Fabrik Ambrasit, Vienna, Austria</i>
UNYTE	UF	<i>Unyte Corp., New York, NY</i>
URALITE	UF	<i>Soc. Resines et Vernis Artificiels, Paris, France</i>
UROCISTAL	UF	<i>Soc. Resines et Vernis Artificiels, Paris, France</i>
UTILIT	PF	<i>Augsburger Kunsthharzfabrik, Augsburg, Germany</i>

V

NOMBRE COMERCIAL	MATERIAL	FABRICANTE
VERYX	UF	<i>Edgard Israel, France</i>
VIGORIT	PF	<i>Dr F Raschig, Gmbh, Ludwigshafen, Germany</i>
VINYLITE	Resina vinílica	<i>Carbide & Carbon Chem. Corp., New York, NY</i>
VIRALITE	CA	<i>Darlington Fencing Co. Ltd., London, UK</i>
VISCO	Viscose packaging	<i>Chem. Werke Visco, Aussig, Czechoslovakia</i>
VISCOCELLE	Viscose packaging	<i>Courtalds Ltd., London, UK</i>
VISCOLOID	CN	<i>Du Pont Viscoloid Co., Leominster, Mass.</i>
VISKING	Viscose sheeting	<i>Visking Corp., Chicago, Ill.</i>
VITALITE	CA	<i>New York Wire Cloth Co., New York, NY</i>
VITREO-COLLOID	CA packaging	<i>JM Newton Vitrio-Colloid Ltd., London, UK</i>
VITREX	CA coated netting	
VITROCELLE	Viscose packaging	<i>Dalle Freres et Lecomte, Bousbecque, France</i>
VORTEX-BURT	PF	<i>Vortex Cup Co., Chicago, Ill.</i>
VDON	Vinyl dent.	<i>LS Smith & Son, Pittsburgh, Pa.</i>

W

NOMBRE COMERCIAL	MATERIAL	FABRICANTE
WAHNERIT	PF laminate	<i>Elect. Isol. Indust., Wahn, Germany</i>
WALO-KAPSELN	Viscose stoppers	<i>Wolff & Co., Walsrode, germany</i>
WANDRITE	PF	<i>H Wandrowsky, Berlin, Germany</i>
WENZJAZIT	PF	<i>Kunst-Rohstoff AG, Hamburg, Germany</i>

X

NOMBRE COMERCIAL	MATERIAL	FABRICANTE
XETAL	CA/glass	<i>England</i>
XILITE	PF cast	
XYLONITE	CN	<i>British Xylonite Co. Ltd., London, UK</i>

Z

NOMBRE COMERCIAL	MATERIAL	FABRICANTE
ZELLUGOL	CA	
ZOOLITE	CS	<i>Soc. Polenghi Lombardo, Codogno, Italy</i>

ACRÓNIMOS EMPLEADOS EN LA TABLA:

ABS	Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer
AI	Amide-imide copolymer
BOPP	Biaxially oriented PP (film)
BOPS	Biaxially oriented PS (film)
CA	Cellulose acetate
CAB	Cellulose acetate butyrate
CAP	Cellulose acetate proprionate
CF	Cresol formaldehyde
CFRP	Carbon fibre reinforced plastics
CN	Cellulose nitrate
COPE	Copolyester-ether
CP	Cellulose proprionate
CPE	Chlorinated PE
CPVC	Chlorinated PVC
CS	Casein
CTA	Cellulose triacetate
CTFE	Chloro-trifluoroethylene
DMC	Dough moulding compound
EAA	Ethylene-acrylic acid copolymer
EC	Ethyl cellulose
ECTFE	Ethylene-chlorotrifluoroethylene
EP	Epoxide resin
EPS	Expanded PS
ETFE	Ethylene-tetrafluoroethylene copolymer
ETP	Engineering thermoplastics
EVA	Ethylene vinyl acetate copolymer
FEP	Perfluoro (ethylene-propylene) copolymer
FR	Flame retardant polymer
FRP	Fibre reinforced plastics
GP	General purpose grade of plastic
GRP	Glass (fibre) reinforced polyester
HDPE	High density PE
HIPS	High impact polystyrene
HMWPE	High molecular weight PE
LCP	Liquid crystal polymer
LDPE	Low density PE
LLDPE	Linear LDPE
MC	Methyl cellulose
MDPE	Medium density PE
MF	Melamine formaldehyde
OPP	Oriented PP (film)
OPS	Oriented PS (film)
PA	Polyamide (Nylon)
PAI	Poly amide-imide
PAN	Polyacrylonitrile
PAS	Polyaryl sulphone
PBI	Polybenzimidazole
PBMA	Polybutyl methacrylate

PBT	Polybutylene terephthalate
PC	Polycarbonate
PE	Polyethylene
PEEK	Poly ether-ether-ketone
PEI	Poly ether-imide
PES	Polyethersulphone
PET	Polyethylene terephthalate
PETG	Glycol modified PET
PF	Phenol formaldehyde
PHB	Polyhydroxybutyrate
PHV	Polyhydroxyvalerate
PI	Polyimide
PMMA	Polymethyl methacrylate
PMP	Poly-4-methyl pentene-1
POM	Polyoxymethylene (Acetal)
PP	Polypropylene
PPE	Polyphenylene ether
PPMI	Polypyromellitimide
PPO	Polyphenylene oxide
PPS	Polyphenylene sulphide
PPSU	Polyphenylene sulphone
PPT	Polypropylene terephthalate
PS	Polystyrene
PSF	Polysulphone
PSO	Polysulphone
PTFE	Polytetrafluoroethylene
PTMT	Polytetramethylene terephthalate (PBT)
PU	Polyurethane
PVAc	Polyvinyl acetate (Poly(vinyl ethanoate))
PVAI	Polyvinyl alcohol
PVB	Polyvinyl butyral
PVC	Polyvinyl chloride
PVCA	Polyvinyl chloride-acetate copolymer
PVDC	Polyvinylidene chloride
PVDF	Polyvinylidene fluoride
PVF	Polyvinyl fluoride
PVF2	Polyvinylidene fluoride
PVFM	Polyvinyl formal
PVK	Polyvinyl carbazole
PVOH	Polyvinyl alcohol
PVT	Polyvinyl toluene
SAN	Styrene-acrylonitrile copolymer
SHIPS	Super HIPS
SMC	Sheet moulding compound
TPX	Poly-4-methyl pentene-1
UF	Urea formaldehyde
UHMWPE	Ultra high molecular weight PE
uPVC	Unplasticised PVC
VC/E	Vinyl chloride-ethylene copolymer
VC/MA	Vinyl chloride-methyl acrylate copolymer
VC/VDC	Vinyl chloride-vinylidene chloride
XLPE	Copolymer Crosslinked PE

ANEXO 3

PRINCIPALES PATENTES RELACIONADAS
CON LOS PLÁSTICOS NATURALES

UNITED STATES PATENT OFFICE.

WILLIAM F. NILES AND SETH G. PITTS, OF LEOMINSTER, MASS.

IMPROVEMENT IN THE MANUFACTURE OF ARTICLES FROM PULVERIZED HORN.

Specification forming part of Letters Patent No. 116,213, dated June 20, 1871.

To all whom it may concern:

Be it known that we, WILLIAM F. NILES and SETH G. PITTS, both of Leominster, in the county of Worcester and State of Massachusetts, have invented certain new and useful Improvements in the Process of Manufacturing Articles from Pulverized Horn or Hoof; and we do hereby declare the following to be a full, clear, and exact description of our said process sufficient to enable others skilled in the art to which our invention belongs to understand and use the same.

The accompanying drawing represents one useful article made from pulverized horn by our improved process, to wit, a martingale-ring. Our improved process of manufacturing articles from pulverized horn or hoof is as follows:

We take the raw horn or hoof, and, after washing it to remove the dirt and dividing it into convenient-sized pieces, we grind it to a fine dust or powder upon an emery-wheel, grindstone, or other suitable pulverizing or grinding machine. The dust or powder thus obtained is mixed with a large quantity of water and passed through one or more depositing-tanks to free it from mineral dirt or grit, which latter, being heavier than the horn powder, quickly settles to the bottom of the tanks. After the dirt or grit has been separated from the dust a coloring-dye is added to the latter while it remains mixed with the water, which insures an equal distribution of the dye to all of the particles of the dust, so that a uniform color or tint is produced. Different colors or tints may be used, as best suits the conditions of the work or the taste of the manufacturer; or, if preferred, the coloring-dye may be omitted. The dust or powder is next separated from the water, which can be done by allowing it to remain quiet in the tanks until the dust settles to the bottom, and then drawing off the water, or by drawing the mixture into cloth bags and forcing out the water by means of suitably applied pressure. The latter operation has been found to be the most expeditious and satisfactory. After removing the greater part of the water, as above stated, the dust is dried and passed through a fine sieve to reduce the lumps and to remove any coarse substance

which may be present. We have found it desirable, in order to facilitate subsequent operations, to slightly moisten the dust previous to passing it through the sieve. The material is next placed in suitable forming-dies constructed to correspond to the required shape of the article to be formed, the quantity required to fill the die being determined by weight or otherwise. The forming-dies are closed by means of any suitable press, and are heated, when thus closed, to a high degree of temperature, whereby the particles of the material within the die are consolidated and cemented into a firm and solid mass of great tenacity and hardness. The dies may be cold or slightly heated previous to filling, and then reheated during the operation of forming the articles, the heat being applied either by steam or in any other convenient manner. The heat can be applied both to the press and dies, if desired, or simply to the dies alone. After removing the articles from the forming-dies they are placed in seasoning-ovens, which are formed nearly air-tight, and are there allowed to remain, subjected to a temperature of about 200° Fahrenheit, until all moisture is removed, which requires from two to seven days, according to the size of the articles and other circumstances. During the operation of seasoning the doors of the oven should be occasionally opened to allow the steam or moisture to escape from the interior of the oven.

It will, of course, be understood that the operation of seasoning can be performed by other methods than that described above; but we have found the above method to be quite satisfactory in its results. We have also ascertained that the articles are produced in greater perfection if the forming-dies are but moderately heated when the prepared dust is placed in them; consequently the dies require to be somewhat cooled after each operation before they are refilled.

The articles after seasoning are finally polished or finished by any of the well-known methods.

By the use of our invention a great variety of useful and ornamental articles can be produced, and, when desired, the articles may be inlaid with gold, silver, or other material, dur-

ing the process of formation, by arranging the inlay design within the forming-dies previous to filling them with the dust or powder.

Having described our improvements in the manufacture of various articles, what we claim therein as new and of our invention, and desire to secure by Letters Patent, is—

1. The process, substantially as above de-

scribed, of manufacturing articles from pulverized or ground horn or hoof.

2. A martingale-ring made from pulverized horn or hoof, substantially as described.

WILLIAM F. NILES.

SETH G. PITTS.

Witnesses:

THOS. H. DODGE,

A. E. PEIRCE.

S. Peck,

Making Photograph Picture Cases,

No. 11,758.

Patented Oct. 3, 1854.

Fig: 1.

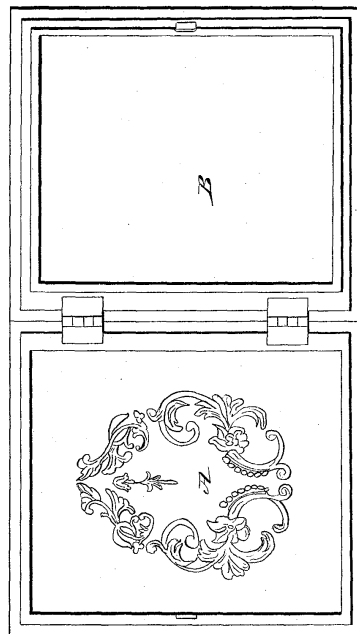


Fig: 2.



AM. PHOTO-LITHING CO. N.Y. (DESIGNED PROCESS)

UNITED STATES PATENT OFFICE.

SAMUEL PECK, OF NEW HAVEN, CONNECTICUT.

MANUFACTURE OF DAGUERRETYPE-CASES.

Specification of Letters Patent No. 11,758, dated October 3, 1854.

To all whom it may concern:

Be it known that I, SAMUEL PECK, of New Haven, in the county of New Haven and State of Connecticut, have invented a new and useful Improvement in the Manufacture of Daguerreotype Picture Cases or Boxes from Composition of which Shellac Constitutes the Base; and I do hereby declare that the same is fully described and represented in the following specification and accompanying drawings, letters, figures, and references thereof.

Of the said drawings, Figure 1, represents an inside view of a daguerreotype case constructed in accordance with my improvement. Fig. 2, is a transverse section of the same.

The composition of which the main body of the case is made, and to which my invention is applicable, is composed of gum shellac and woody fibers or other suitable fibrous material dyed to the color that may be required and ground with the shellac and between hot rollers so as to be converted into a mass which when heated becomes plastic so that it can be pressed into a mold or between dies and made to take the form that may be imparted to it by such dies.

In manufacturing cases for daguerreotype cases, I usually apply to the face of one, on the opposite faces of both of the dies a sheet of thick paper or thin paste board and so that, when the dies are forced together so as to form the half of a case or box, the said paper or paste-board shall be made to adhere to and line the entire surface against which it is pressed by the die.

In the figures above mentioned, particularly in Fig. 2, this layer or sheet of paper is shown as applied both to the inner and outer surfaces of the half or part, A, B, of a daguerreotype case. Within the cover or that part A, which receives the cushion, it is not carried up the sides of the space in which the cushion is inserted as it is in the part B, (as seen at *b*, *b*), which is intended to receive the band by which the glass and picture are supported in the frame. I have discovered that paper by simple pressure may be combined or made to adhere to this composition with a firmness which renders it impossible with any ordinary means to readily detach it from the part to which it is applied and that if said paper be gilded and burnished previous to its application, the whole impression of the mold or such

part of it on which the paper is placed may be thrown up so as to present a burnished gilded appearance, such as cannot be produced without an immense deal of labor by the ordinary process of gold leaf gilding and burnishing. This process, which I term the ordinary process, consists in applying gold leaf to the figure or form to be gilded and subsequently burnishing it with a burnishing tool.

Where a design is composed of much and very fine and ornamental work, the process of burnishing the figure after its formation would not only be attended with too much labor where the articles were of little value but would more or less destroy the beauty or sharpness of the impression of the die.

By my process of gilding sheets of paper or other equivalent material, and burnishing the same and then applying such paper so gilded and burnished, and with its burnished side directly against the surface of the die and compressing said paper upon a plastic composition of the kind above stated, not only can I produce a beautiful burnished gilt impression of the die, but such paper is made to combine with the composition in such manner as to add great strength to it and prevent it from being cracked or broken while in use. Such paper becomes so inseparably connected with the material or composition as to render it impossible for any ordinary atmospheric changes to detach it therefrom. When fixed to the inner side of the daguerreotype case, it enables me to glue or attach either the cushion or band thereto as they may be glued or cemented directly to the said paper, whereas, were they attempted to be glued to the fibrous shellac composition itself, they would not adhere thereto with any degree of strength on account of its nonporous nature, a very little expansion or contraction of them produced by an ordinary change of temperature would cause them to be detached from the material.

A daguerreotype picture case or box formed of the shellac composition above set forth, and strengthened by the application of paper to it in the manner above described becomes a very durable and substantial article in comparison to one made without the application of paper or its equivalent material.

I am aware that boxes have been made of paper or pasteboard glued or cemented to

their surfaces: I therefore do not claim the mere application of paper by such means, but what I do claim is the improvement in the manufacture of picture cases or articles from a composition of shellac and fibrous material as above described the same consisting in making said case or article of the said composition and one or more sheets of paper, and pressing and combining the whole together in a press or between dies as described so that the paper shall combine or connect itself directly with the composition without the aid of any cement interposed between them and serve to add great strength to the article so made; And I claim—

1. The Improvement of ornamenting the surfaces of the impression of the die with burnished gold, in manner substantially as set forth, the same consisting in applying the gold to the surface of the sheet of paper or its equivalent, burnishing it while on said

surface and laying the said burnished surface in contact with the surface of the die, and pressing said paper and the plastic composition together and into the die so as to force the burnished gilding, paper and composition upon it and produce the result as hereinbefore specified.

2. I also claim the extension of the paper up the inner surfaces of the sides of the case and by means of pressure in the mold, the same being for the purpose of enabling me to affix to the side the velvet covered frame for the support of the picture, the mat and the glass thereof.

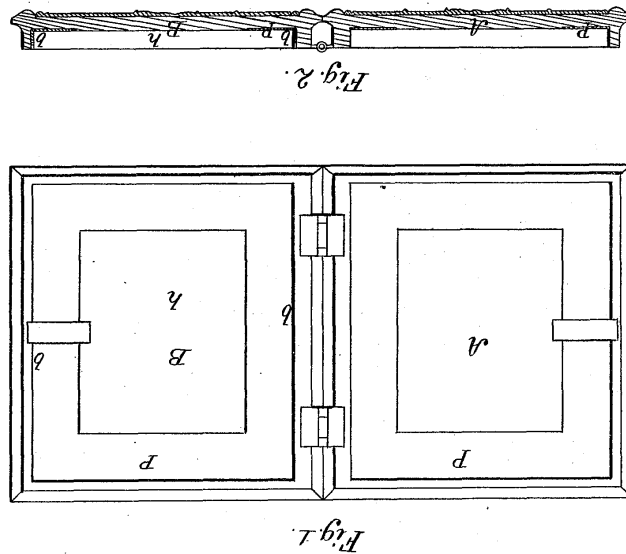
In testimony whereof I have hereunto set my signature this twelfth day of July A. D. 1854.

SAMUEL PECK

Witnesses:
S. RANSOM,
R. FRITZGERALD.

H. Halvorson,
Picture Case.

N^o 13410. Patented Aug. 7, 1855.



Inventor

Witnesses

UNITED STATES PATENT OFFICE.

H. HALVORSON, OF CAMBRIDGE, MASSACHUSETTS, ASSIGNOR TO HORACE BARNES.

MANUFACTURE OF DAGUERRETYPE-CASES.

Specification of Letters Patent No. 13,410, dated August 7, 1855.

To all whom it may concern:

Be it known that I, HALVORSON, of Cambridge, in the county of Middlesex and State of Massachusetts, have invented a new and useful Improvement in the Manufacture of Daguerreotype Picture Cases or Boxes from Composition, of which Shellac Constitutes the Base; and I do hereby declare that the same is fully described and represented in the following specification and the accompanying drawings, letters, figures, and references thereof.

Of the said drawings Figure 1, represents an inside view of a daguerreotype case constructed in accordance with my improvement; Fig. 2, is a transverse section of the same.

The composition of which the main body of this case is made and to which my invention is applicable is composed of gum shellac and woody fibers or other suitable fibrous material dyed to the color that may be required and ground with the shellac and between hot rollers so as to be converted into a mass, which when heated becomes plastic so that it can be pressed into a mold or between dies and made to take the form imparted to it by such dies.

In manufacturing cases for daguerreotype pictures, I usually apply to the face of one or to the opposite faces of both of the dies, a sheet of thick paper or of thin pasteboard and so that when the dies are forced together so as to form the half of a case or box, the said paper or pasteboard shall be made to adhere to and line the entire surface against which it is pressed by the die. In the figures above mentioned particularly in Fig. 2, this layer or sheet of paper (marked P.) is shown as applied both to the inner and outer surfaces of, two halves or parts A, B, of a daguerreotype case. Within the cover or that part A, which receives the cushion, it is not carried up the sides of the space in which the cushion is inserted as it is in the part B (as seen at *b, b'*) which is intended to receive the band by which the glass and picture are held in the frame. I have discovered that paper by simple pressure in the mold may be confined and made to adhere to this composition with a firmness which renders it impossible with any ordinary means to readily detach it from the part to which it is applied and if such paper be gilded and burnished previous to its application, the whole impres-

sion of the mold or such part of it on which the paper is placed may be thrown up so as to present a burnished gilded appearance such as cannot be produced without an immense deal of labor by the ordinary process of gilding and burnishing gold leaf. This process which I term the ordinary process consists in applying the gold leaf to the figure or form to be gilded and subsequently burnishing it with a burnishing tool.

When a design is composed of much very fine and ornamental work, the process of burnishing the figure after its formation would not only be attended with too much labor when the articles were of little value, but would more or less destroy the beauty or sharpness of the impression of the die.

By my process of gilding sheets of paper or other equivalent material, and burnishing the same and then applying such paper so gilded and burnished and with its burnished side directly against the surface of the die and compressing said paper upon a plastic composition of the kind above stated not only can I produce a beautiful burnished gilt impression of the die, but such paper is made to combine with the composition in such manner as to add great strength to it and prevent it from being cracked or broken while in use. Such paper becomes so inseparably connected with the material or composition as to render it impossible for any ordinary atmospheric changes of temperature to detach it therefrom. When fixed to the inner sides of the daguerreotype case, it enables me to glue or attach either the cushion or band thereto, as they may be glued or cemented directly to the paper, whereas were they attempted to be glued to the fibrous shellac composition itself they would not adhere thereto with any degree of strength on account of its porous nature; a very little contraction or expansion of them produced by an ordinary change of temperature would cause them to be detached from the material.

A daguerreotype picture case or box formed of the shellac composition above set forth and strengthened by the application of paper to it in the manner above described becomes a very durable article in comparison to one made without the application of paper or its equivalent material.

I am aware that boxes have had sheets of paper or pasteboard glued or cemented to their surfaces. I therefore do not claim the

2

13,410

mere application of paper by such means, but

What I do claim is—

1. The improvement in the manufacture of picture cases or other articles of like character from a composition of shellac and fibrous material as above described, the same consisting in making said case or article of the said composition and one or more sheets of paper and pressing and combining the whole together in a press or between dies as described so that the paper shall combine or connect itself directly with the composition without the aid of cement interposed between them, and serve to add great strength to the article so made.

2. And I claim the improvement of ornamenting the surfaces of the impression of the die with burnished gold in manner substantially as set forth, the same consisting in applying the gold to the surface of the sheet of paper or its equivalent, burnishing

it while on said surface, and laying the said burnished surface in contact with the surface of the die and pressing said paper and the plastic composition together and into the die so as to force the burnished gilding, paper and composition upon it, and produce the result as hereinbefore specified.

3. I also claim the extension of the paper up the inner surfaces of the sides of the case, and by means of pressure in the fold, the same being for the purpose of enabling me to affix to the side the velvet covered frame for the support of the picture, the mat and the glass thereof.

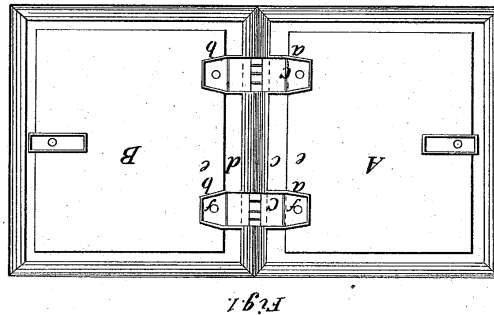
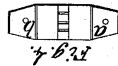
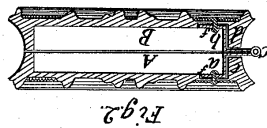
In testimony whereof I have hereunto set my signature this thirtieth day of October, A. D. 1854.

H. HALVORSON.

Witnesses:

R. H. EDDY,
F. P. HARR, Jr.

A. P. Critchlow,
Picture Case,
Patented Oct. 14, 1856.



UNITED STATES PATENT OFFICE.

ALFRED P. CRITCHLOW, OF FLORENCE, MASSACHUSETTS, ASSIGNOR TO A. P. CRITCHLOW & CO.

HINGE FOR PICTURE-CASES.

Specification forming part of Letters Patent No. 15,915, dated October 14, 1856; Reissued April 21, 1857, No. 456.

To all whom it may concern:

Be it known that I, ALFRED P. CRITCHLOW, of Florence, in the county of Hampshire and State of Massachusetts, have invented an Improvement in Connecting the Two Halves or Parts of Daguerreotype or Picture Cases; and I do hereby declare that the same is fully described and represented in the following specification and the accompanying drawings, of which—

Figure 1, represents a daguerreotype or picture case entirely open and having its two parts united together by hinges of my improved kind. Fig. 2, is a longitudinal section of the case, such being taken through one of the hinges. Fig. 3, is a side view of one of said hinges. Fig. 4, is a top view of it.

The kind of daguerreotype or picture case, for which I have particularly devised my improvement is that which is common and well known, as being made of composition which when heated and in a soft state is pressed into a mold in order to form either half of the case. Now, this composition is usually composed of various materials, well known to those whose business it is to manufacture such cases.

In the drawings, A, B, exhibit the two halves of a picture case of such description, they being united together by hinges, C, C. Each of these hinges is constructed of two leaves, *a, b*, each of which is bent twice at a right angle and so that, when the hinge is applied to the two parts of the case, it may extend entirely across the two sides, *c, d*, and thence down the inner surface of said sides, and thence a short distance therefrom and so as to extend into, over, or lap upon the inner surfaces, *e, e*, of the case as shown in the drawings, or so that rivets *f, f*, may be passed through such extension, and the top and bottom plates of the box in order to secure the hinge in place or fasten it to

the said parts A, B. When a hinge is so made and applied, it is not fastened to what may be termed the sides of the box, but entirely independent thereof, and therefore the strain on the hinge during the act of opening and shutting the box, especially when the hinge has a close or not loose joint, is completely removed from the sides of the box, so that it is not liable to break them or displace the hinge as often occurs when the leaf of the hinge is bent only once and inserted in a mortise made in the side of the box or is fastened to the sides. Besides this, the hinge so embraces the contiguous sides of the box, that it has a great extent of bearing surface, and thereby it prevents the box from being injured by a leverage or strain which is often brought upon the hinge after the halves of the box have been opened into one plane and into contact with each other.

I do not claim a hinge of common construction, or one having each of its leaves bent at a right angle so that it may be inserted in a mortise made in the side of a case or box, but

What I do claim is—

My improvement in the application of a hinge of a daguerreotype or picture case molded of a plastic material, or made of a frangible substance or substances, such hinge being made with each of its leaves bent twice as set forth, and so applied to the halves of the box, that it may embrace two contiguous sides of such halves and be independent thereof and extend or lap over and be fastened to the top and bottom plates of said box, substantially as described.

In testimony whereof, I have hereunto set my signature this thirteenth day of May 1856.

A. P. CRITCHLOW.

Witnesses:

H. F. CUTLER,

A. W. THAYER.

[FIRST PRINTED 1912.]

UNITED STATES PATENT OFFICE.

ELONZO S. WHEELER, OF WESTPORT, CONNECTICUT.

IMPROVED COMPOSITION FOR BUTTONS.

Specification forming part of Letters Patent No. 50,974, dated November 14, 1895.

To all whom it may concern:

Be it known that I, ELONZO S. WHEELER, of the town of Westport, county of Fairfield, and State of Connecticut, have invented a new and Improved Composition for Buttons, Daguer-type-Cases, Boxes and other articles usually made of horn or hard India-rubber; and I do hereby declare that the following is an exact description thereof:

The manner in which I prepare my composition is as follows: Upon a metallic plate heated by steam I place about five ounces of shellac. As soon as the shellac becomes sufficiently softened by the heat, I mix with the shellac about one pound of barytes, ground fine. When the shellac and barytes are thoroughly mixed together, I then roll the compound into a sheet of the proper thickness, punch out the pieces of the proper size for buttons, or any other article desired. The blanks thus punched or cut out are then placed in heated molds or dies and subjected to a pressure in the same manner that buttons and similar articles are manufactured from horns, hoofs, &c.

The natural color of my composition is of a dark brown; but any desired color except light colors may be given to the composition by mixing with it any suitable coloring material. The proportions of shellac and barytes need not necessarily be precisely as above stated, but may be varied. I find, however, that five ounces of shellac to one pound of barytes produces an excellent composition, and that the buttons and other articles made from it in hot dies come out with a very high polish.

Having thus described my invention, what I claim therein as new and desire to secure by Letters Patent, is—

A new composition of shellac and barytes, in such proportions as will produce buttons and other articles with a high degree of polish, substantially as described.

ELONZO S. WHEELER.

Witnesses:
JOSEPH E. WHEELER,
R. N. WHEELER.

UNITED STATES PATENT OFFICE.

HENRY E. SHEPARD, OF NEW HAVEN, ASSIGNOR TO BRADLEY AND HUBBARD, OF WEST MERIDEN, CONNECTICUT.

IMPROVEMENT IN PLASTIC COMPOSITIONS FOR THE MANUFACTURE OF KNOBS AND OTHER MOLDED ARTICLES.

Specification forming part of Letters Patent No. 140,735, dated July 8, 1873; application filed February 21, 1873.

To all whom it may concern:

Be it known that I, HENRY E. SHEPARD, of New Haven, in the county of New Haven and State of Connecticut, have invented a new Composition for the Manufacture of Knobs and other articles; and I do hereby declare the following to be a full, clear, and exact description of the same.

This invention relates to a new composition for the manufacture of knobs, and for other purposes, such as tape-measure cases, articles of stationery, &c., the object being chiefly to produce a material in imitation of shell; and it consists in combining mica and shellac, with or without coloring matter, as more fully hereinafter described.

I take mica and break it into small pieces or particles, using the waste or scrap for this purpose, and mix this with shellac reduced to a liquid state until it assumes about the consistency of soft putty; then roll it into sheets or other convenient form for molding. The molds or dies are prepared in substantially the usual manner for other compositions. From this sheet or mass I take the requisite quantity and varnish the surface with a shellac varnish, the object of this varnishing being to prevent the particles of mica rising from or ap-

pearing directly upon the surface; then, placed in the dies, the material is pressed into form in substantially the usual manner; then, when cooled, it is very much harder and tougher than other compositions of which shellac forms the basis; and the same quantity of material requires less shellac, because the mica absorbs no portion of the shellac, and when completed the article is almost a perfect imitation of shell.

If desirable, color may be added to give any required tint.

This composition is peculiarly adapted to the manufacture of knobs, tape-measure cases, and articles of stationery, toys, games, and generally to all articles for which similar compositions are now used.

I do not wish to be understood as claiming mica as an ingredient for the manufacture of varnish.

I claim as my invention—
The composition herein described for the manufacture of articles, consisting of shellac and mica, prepared for molding, substantially as set forth.

Witnesses: HENRY E. SHEPARD,
A. CHAMBERLAIN, Jr.,
E. A. WILSON.

UNITED STATES PATENT OFFICE.

THOMAS A. EDISON, OF LITTLEWELL PARK, WEST ORANGE, NEW JERSEY, ASSIGNOR
TO THOMAS A. EDISON, INCORPORATED, OF WEST ORANGE, NEW JERSEY, A COR-
PORATION OF NEW JERSEY.

COMPOSITION FOR SOUND-RECORDS AND OTHER OBJECTS.

1,002,505.

Specification of Letters Patent.

Patented Sept. 5, 1911.

No Drawing.

Application filed January 27, 1911. Serial No. 604,925.

To all whom it may concern:

Be it known that I, THOMAS A. EDISON, a citizen of the United States, and a resident of Littlewell Park, West Orange, Essex county, New Jersey, have invented a certain new and useful Composition for Sound-Records and other Objects, of which the following is a description.

My invention relates to a new composition of matter especially adapted for use as a substance from which phonograph or talking machine records may be made, and for the production of other objects in which similar characteristics are required.

The object of my invention is to produce a composition composed of the ingredients and having the characteristics which will be more fully set forth in the following specification and appended claims.

According to my invention, a hard solid body is formed consisting of a hard resinous substance with which is combined a felted or matted mass of crystals of a substitution product of an aromatic hydrocarbon unit-arily distributed through the resinous substance. Preferably, the resinous body is shellac and the felted mass of crystals is composed of tetra-chloronaphthalene.

In practice, the tetra-chloronaphthalene is melted, and shellac in powdered form is gradually added, while the melted liquid is being agitated by a stirrer. Or a powder containing the tetra-chloronaphthalene and shellac in proper proportions may be gradually added to a liquid of the same composition, which is being agitated. The tetra-chloronaphthalene should be in approximately the proportion of one-fourth of the shellac by weight, although a less proportion of tetra-chloronaphthalene may be used. When the substance cools and solidifies, the tetra-chloronaphthalene will be found distributed through the mass in crystalline form, the crystals being felted or matted together. In forming a sound record, the liquid composition should be constantly agitated to prevent the segregation of the tetra-chloronaphthalene, and may be flowed or otherwise located upon a desired surface or in the desired shape and there allowed to harden. A composition such as described retains all the hardness of shellac,

but has a greater toughness and elasticity than shellac and other qualities desirable in a composition for the formation of sound records. The toughness is largely due to the felted structure of crystals or tetra-chloronaphthalene in the shellac. It may be remarked that tetra-chloronaphthalene has perhaps the most powerful tendency to crystallize of any organic substance.

The term "tetra-chloronaphthalene" is a trade designation for a product formed by the chlorination of naphthalene, which crystallizes as a felt of flexible, fibrous crystals. It apparently is a mixture of various chlorine substitution products of naphthalene, probably the tetra-, tetra-, and penta-chloronaphthalenes, having substantially the same average composition as tetra-chloronaphthalene. I have also found that di-nitro-benzene and di-nitro-toluene may be used as substitutes for the tetra-chloronaphthalene in substantially the same proportions and with similar results.

If desired, a fibrous or filling body of well known character, such as asbestos, cotton flock, etc., may be incorporated with the composition.

Having now described my invention, what I claim and desire to protect by Letters Patent is as follows:—

1. As a new composition of matter, shellac and a halogenized naphthalene crystallizing as fibers distributed through the shellac, substantially as described.

2. As a new composition of matter, shellac and a felted mass of fibrous crystals of a halogenized naphthalene distributed through the shellac, substantially as described.

3. As a new composition of matter, shellac and crystallized tetra-chloro-naphthalene distributed through the same, substantially as described.

4. As a new composition of matter, shellac and a higher chlorine substitution product of naphthalene in crystalline form distributed through the same, substantially as described.

5. As a new composition of matter, shellac and a higher chlorine substitution product of naphthalene distributed through the same, and in the proportion of not more than one-fourth the shellac, by weight, substantially as described.

2

1,002,505

6. As a new composition of matter, shellac and a felted mass of crystals of a substitution product of an aromatic hydrocarbon distributed through the same, substantially as described.

7. As a new composition of matter, a hard resin and a felted mass of crystals of a substitution product of an aromatic hydrocar-

bon distributed through the same, substantially as described.
This specification signed and witnessed this 25th day of January 1911.
THOMAS A. EDISON.

Witnesses:
DYER SMITH,
ANNA R. KLEHM.

Copies of this patent may be obtained for five cents each, by addressing the Commissioner of Patents, Washington, D. C.

UNITED STATES PATENT OFFICE.

ELDRIDGE R. JOHNSON, OF MERION, PENNSYLVANIA, ASSIGNOR TO VICTOR TALKING MACHINE COMPANY, A CORPORATION OF NEW JERSEY.

RECORD FOR TALKING-MACHINES.

1,016,271.

Patented Feb. 6, 1912.

E. R. JOHNSON.

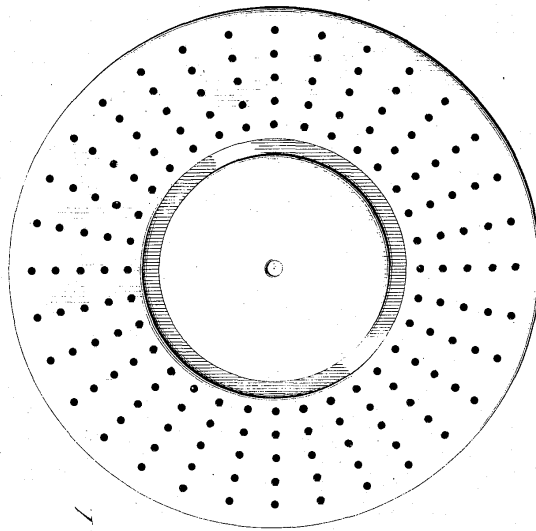
RECORD FOR TALKING MACHINES.
APPLICATION FILED AUG. 30, 1904.

1,016,271.

Specification of Letters Patent.

Patented Feb. 6, 1912.

Application filed August 30, 1904. Serial No. 222,686.



To all whom it may concern:

Be it known that I, Eldridge R. Johnson, a citizen of the United States, and a resident of Merion, county of Montgomery, State of Pennsylvania, have invented certain new and useful Improvements in Records for Talking Machines, of which the following is a full, clear, and complete disclosure of one form of my invention.

Heretofore in the manufacture of flat disk records for talking machines it has been the practice to stamp out the record disks from a suitable material by means of a die containing a matrix upon the surface of which record grooves, which grooves, in connection with the sound box are adapted to reproduce the sounds impressed upon the original record. The record disks formed by so

pressing the matrices have usually been of some durable material which softens under the influence of heat, but which is hard and firm under normal conditions of temperature. The material usually employed for making these records has been in the form of flat sheets which have been of uniform thickness throughout the entire extent of the disk with the possible exception of the central portion where the label has been

pressed or countersunk into the material during the pressing or forming of the record. This material, in many instances, has been the substance called "duranoid," which consists of shellac and certain other coloring pigments and strengthening ingredients. Other similar materials which have been used are hard rubber and celluloid. It will be realized that these compositions are expensive when used in large quantities, especially in view of the fact that talking machine records now employed in this art have been steadily increasing in size.

The object, therefore, of my invention is to produce a record which may have all the advantages of a flat disk record of uniform thickness but which will at the same time be much lighter and, therefore, less expensive in original cost and also will be easier to handle and less expensive in transportation either by mail, freight, or express.

A further object of my invention is the production of a record which will have strengthening means applied in such a manner as to give a stiff and firm backing for the reproducing surface without the neces-

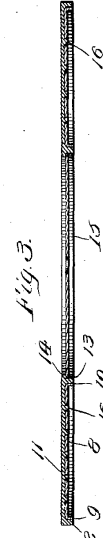
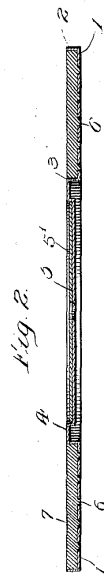
sity of employing the larger amount of material required in a disk record made entirely of duranoid or other similar substance.

Briefly, my invention comprises a disk record having upon its under side a metallic plate or backing made in different forms so as to retain the record material firmly in position and at the same time, to protect the record material from injury to which it would otherwise be liable owing to its reduced thickness. The metallic backing may also extend across the central portion of the record not occupied by the record grooves and may form a centering means for the record when placed upon the turntable. The central portion of the record may also be occupied by an independent disk of metal or other material which forms the centering means and which is fixed in position during the stamping or forming process.

For a full, clear and exact description of these forms of my invention reference may be had to the specification and to the accompanying drawings forming part thereof in which—

Figure 1 is a reverse plan view of a talking machine record having the strengthening plate applied thereto. Fig. 2 is a transverse sectional view of the form of record shown in Fig. 1 and Fig. 3 is a transverse sectional view of a modification showing the centering disk placed in position independently of the metallic backing.

Referring to the drawing the numeral 1 indicates a circular metallic plate having an outer flange 2, an inner flange 3, and a central portion 4, the greater part of the central portion being countersunk as indicated at 5 to form a seat or recess for the record label 5'. The annular portion of the plate 1 is provided with a series of holes or perforations 6 which are adapted to receive portions of the record material 7, which is included between the flanges 2 and 3 and thereby hold the same in position within the recess formed by said flanges. The record material 7 is placed in the annular trough or recess formed by the flanges 2 and 3 in any suitable manner but I prefer to place the same therein during the process of stamping or impressing the record grooves in said material so that part of the record containing the record grooves may be formed at a single operation.



WITNESSES:

E. R. Johnson
Eldridge R. Johnson

INVENTOR
BY *Wm. C. Bell*
Attorney.

In the modification shown in Fig. 3 the function and result obtained are similar to those of the modification above described but instead of having the backing a continuous plate the same consists of an annular plate 8 having transverse flanges 9 and 10 at its edges. In this form the record material 11 is molded about the annular plate 8 so as to form outer and inner flanges 12 and 13. The flange 13 is also formed with an upper circular rib or flange 14 against which the disk 15 forming the means for centering the disk is seated.

The annular plate 8 is also preferably provided with the holes or perforations 16 for more intimately uniting the record material 11 with its backing.

The materials used in the backing for this form of record may be any stiff, durable substance in the form of a plate or may be stamped or molded into the required form, such metals as sheet iron or steel, brass, tin or aluminum being especially adaptable for this purpose.

The material which forms the surface for receiving the record grooves may be the material usually employed, provided it can be molded about the backing and provided it also may receive the record grooves during the operation of forming or stamping the record.

I do not wish to be limited to the exact form and arrangement of the parts shown and described herein, for the same may be varied in many ways without departing from the spirit and scope of my invention, but

What I claim and desire to protect by Letters Patent of the United States, is:—

1. A record for a sound recording and reproducing machine comprising a sheet metal disk having two concentric depressions,

the one being annular in shape located adjacent the periphery, and the other occupying the central portion of the disk and having a flat inner surface provided with a central aperture, and record material secured within said annular depression, the said disk having the part thereof between the said concentric portions formed into a ring substantially rectangular in cross section, having its outer face substantially flush with the surface of the record material, said ring being open upon one side.

2. A record for a sound recording and reproducing machine, comprising a sheet metal disk having an annular depression located adjacent to the periphery of the same, and record material secured within said annular depression, the said disk having the part thereof adjacent to the inner side of said depression formed into a rib substantially rectangular in cross section, having its outer face substantially flush with the surface of said record material, said rib being open on one side.

3. A record for a sound recording and reproducing machine comprising a sheet metal disk having an annular depression located adjacent to the periphery of the same, and record material secured within said annular depression, said disk having the part thereof adjacent to the inner side of said depression formed into a rib substantially rectangular in cross section and open on one side.

In witness whereof I have hereunto set my hand this 29th day of August, A. D., 1904.

ELDRIDGE R. JOHNSON.

Witnesses:

WILLIAM B. BREMAN,
EDW. W. VAULT, JR.

UNITED STATES PATENT OFFICE.

ERASMUS B. COLLINS AND LYMAN P. CONVERSE, OF CHICAGO, ILLINOIS.

WATER-PROOF CLOTH.

SPECIFICATION forming part of Letters Patent No. 258,380, dated May 23, 1882.

Application filed April 24, 1882. (No specimens.)

To all whom it may concern:

Be it known that we, ERASMUS B. COLLINS and LYMAN P. CONVERSE, citizens of the United States, residing at Chicago, in the county of Cook and State of Illinois, have invented a certain new and useful Improvement in the Manufacture of Water-Proof Cloth; and we do hereby declare that the following is a full, clear, and exact description of the invention, which will enable others skilled in the art to which it appertains to make and use the same.

The special object of our invention is the avoidance of the use of any deleterious constituents in the preparation of the compound with which the cloth is saturated and coated for rendering the same water-proof, thereby maintaining the full life and strength of the fiber of the fabric thus coated, in contradistinction to the destructive chemical action exerted upon the same by the injurious agents employed in other compounds for such purpose; and to this end it consists essentially in the use of the ingredients, and in the proportions hereinafter set forth, and in the manner of compounding the same, the application of such compound being by brush, roller, or otherwise, as may be most expedient.

To make one gallon of our compound, we take raw linseed-oil, three quarts; copal varnish, one quart; gutta-percha bark, one ounce. These ingredients are mixed and cooked by boiling at a temperature equal to about 450° Fahrenheit, which should be maintained for one hour. Then, allowing the temperature to drop to about 280°, there should be added, burnt-umber, five ounces; red oxide of iron, five ounces, or white lead, sixteen ounces; pulverized pumice-stone, five ounces. The temperature should then be raised to as high

a point above 450° as can be attained without inducing combustion, and so maintained for two hours, during which time the compound should be stirred unremittingly. When cooling down all sediment should be removed and Japan, two ounces, added.

Any desired pigment may be used for producing any desired color.

To apply the compound its temperature should be raised to about 200°, and be laid upon the cloth with a brush or other convenient means, after which a roller is preferably passed over the same to insure a perfect saturation of the entire fabric. The cloth being thus treated should be allowed to dry for twenty-four hours. Then a solution of sal-soda, sixteen ounces, and water, one gallon, should be sprinkled upon it and the coated surface smoothly worked down with a slab of pumice-stone or other like and suitable substance.

Additional coatings of the compound may be applied to the cloth, the process of applying, drying, and finishing being adhered to as in the first instance, save that the use of the roller, as described, may be dispensed with.

Having thus fully described our invention, what we desire to claim, and secure by Letters Patent, is—

The compound for rendering fabrics water-proof, composed of the raw linseed-oil, copal varnish, gutta-percha bark, burnt-umber, red oxide of iron or white lead, pulverized pumice-stone, and Japan, in the proportions set forth, and prepared, applied, and finished substantially as described.

ERASMUS B. COLLINS.
LYMAN P. CONVERSE.

Witnesses:
LOUIS DANZIGER,
G. W. LEVIN.

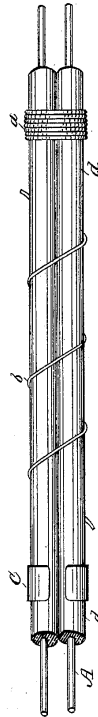
(No Model.)

W. E. TOWNSEND, Jr.

PROTECTOR ATTACHMENT FOR ELECTRICAL CONDUCTORS.

No. 278,635.

Patented May 29, 1883.



UNITED STATES PATENT OFFICE.

WILLIAM E. TOWNSEND, JR., OF BROOKLYN, NEW YORK.

PROTECTOR ATTACHMENT FOR ELECTRICAL CONDUCTORS.

SPECIFICATION forming part of Letters Patent No. 278,635, dated May 29, 1883.
Application filed May 5, 1882. (No model.)

To all whom it may concern:

Be it known that I, WILLIAM E. TOWNSEND, Jr., of Brooklyn, in the county of Kings and State of New York, have invented a new and Improved Protector Attachment for Electrical Conductors, of which the following is a full, clear, and exact description.

Reference is to be had to the accompanying drawing, forming a part of this specification, in which a side elevation of an electrical conductor with my improvement applied is shown.

My invention relates to underground and other inclosed electrical conductors; and it consists in attaching to the conductor by a wrappings of wire a spirally-wound wire and clips, a straight wire having a coating of gutta-percha or other suitable material, and of sufficient strength to be used in introducing the conductor into or removing it from its tube or casing, all as hereinafter fully described.

Referring to the drawing, B is a conductor, having the usual insulating covering.

A is strong straight wire, having a coating, *a*, of gutta-percha or other suitable material, to prevent it from corrosion, laid parallel with the conductor B, and in contact with its insulating coating, and secured to it at intervals by the wrappings of wire, the clips *c*, of sheet metal, bent over the insulated conductor B, and the

protecting wire A and the wire *b* wrapped spirally around the conductor and protecting wire, whereby the two wires will be securely bound together and the conductor enabled to be introduced into or withdrawn from its casing or tube, even though it be broken in one or more places. The wire A, in addition to the use already mentioned, prevents the conductor from being overstrained, and to a large extent protects it from injury.

I am aware that a wire rope has been bound by clips to several conductors; and I am also aware that bare wires have been bound to a cable by cords wrapped spirally, and I therefore do not claim such inventions.

Having thus described my invention, what I claim, and desire to secure by Letters Patent, is—

The combination, with the insulated conductor B, of the straight wire A, having a coating of gutta-percha, *a*, and secured to the said conductor by the wrappings *a*, the spirally-wound wire *b*, and the clips *c*, substantially as herein shown and described.

Witnesses:
EDWARD M. CLARK,
C. SEDGWICK.

WM. E. TOWNSEND, Jr.

WITNESSES:

John C. Newman
John W. Cotton

INVENTOR:

W. E. Townsend Jr.
BY *Man F. G.*
ATTORNEYS.

UNITED STATES PATENT OFFICE.

WILLIAM H. DIBBLE, OF ELIZABETH, NEW JERSEY.

IMPROVEMENT IN PROCESSES OF MAKING COMPOSITION ARTICLES.

Specification forming part of Letters Patent No. 192,863, dated July 10, 1877; application filed November 15, 1875.

To all whom it may concern:

Be it known that I, WILLIAM H. DIBBLE, of Elizabeth, in the county of Union and State of New Jersey, have invented a new and useful Process for Making Solid or Composite Articles to be used for various purposes, which process is fully set forth in the following specification:

This invention relates to that class of composite articles for ornamental or other use from the pulverized or granulated constituents of the same; and it consists in mixing with the blood of animals, as obtained from the abattoir, certain pulverized or granulated materials, in quantities about equal, by weight, to the blood used—though the exact quantity of blood may be varied considerably, if desired—then drying the mass by either natural or artificial heat, and finally subjecting the dried or partially-dried mass to heavy pressure in molds of any desired shape, heated to a temperature of from 200° to 500° Fahrenheit.

In carrying out this invention, the powdered or granulated material used may be either organic or inorganic, such as animal or vegetable substances, or mineral or earthy matter, any suitable substance or substances of either of which classes may be used, either alone with the blood or jointly with the blood. The substances chiefly employed in this process are sawdust or other woody fiber, powdered clay, powdered slate, or other powdered mineral and metallic powders.

The articles made by this process possess great hardness and durability, and are possessed of a fine polish, and are of value for many useful as well as decorative or ornamental purposes. They can be used for table-surfaces, chair-seat frames, mantles, moldings of various patterns, wainscavings, and for a great variety of other purposes.

I am aware that pulverized mineral substances have heretofore been mixed with blood for making varnishes and veneers, and other stock from which to cold-punch or cut various articles, said articles to be afterward baked; but such process is not similar to mine, and such I do not claim. I am also aware that both organic and inorganic substances have been pulverized and mixed and molded with albumen, size, glue, and gelatinous substances into articles of various forms; but I wish it to be understood that I disclaim the use of albumen in my process, although it may be present in the blood when used, yet it is not necessary to my process, and I can use the blood as well after it has been deprived of its albumen as if the albumen were present. In no process heretofore used, known to me, has the mass of pulverized or granulated material, when mixed with blood, been first subjected to heat, and then subjected to pressure in heated molds for the final and complete operation.

I therefore claim as my invention—
The process of making composite articles, heretofore described, consisting of first mixing either organic or inorganic pulverized or granulated substances with blood, then subjecting the mass so formed to heat, and finally compressing said mass under great pressure in heated molds of any desired form, all substantially in manner and proportion as described.

In testimony that I claim the foregoing I have hereunto set my hand and seal this 11th day of November, 1875.

WILLIAM H. DIBBLE. [L. S.]

Witnesses:

W. HADFF.

E. F. KASTENHUBER.



N° 27,265

A.D. 1903

Date of Application, 12th Dec., 1903

Complete Specification Left, 10th Oct., 1904—Accepted, 11th Mar., 1905

PROVISIONAL SPECIFICATION.

"Improvements in and relating to Telegraph and like Cables."

WE, OLIVER JOSEPH LODGE, Knight, Principal of the University of Birmingham of Marigot, Edgbaston, in the City of Birmingham, and ALEXANDER ROBERTSON HAZARD, Secretary of the Eastern Telegraph Company, Limited, of Electra House, Finsbury Pavement, London, E.C., do hereby declare the nature of this invention to be as follows:—

Our invention relates to improvements in the construction of cables for telegraph and telephone purposes, and has for its object the construction of cables of a character approaching the distortionless cable, the theory of which has been given by Oliver Heaviside. Theoretically, a distortionless cable is one that will transmit waves or impulses communicated to it attenuated in intensity, while preserving their shapes or characteristics, and will transmit waves of all frequencies at the same speed. Freedom from distortion in a telegraph cable renders possible increase in the rapidity, and distinctness of the signalling; and indeed, a sufficient approximation to a true distortionless cable would enable telephonic speech to be transmitted, provided the attenuation were not too great for audibility. Taking the four chief electrical properties possessed by cables, viz., resistance, capacity, inductance and leakage, the distortionless condition is attained if the four are proportioned to one another in such a way that the ratio of the inductance to the leakage resistance is equal to the product of the conduction resistance and capacity, and it is desirable that this proportion should hold not only for the cable as a whole, but for every part of it, that is to say, that the leakage and inductance shall be distributed uniformly along the length of the cable, just as the resistance and capacity are at present. If the inductance for the whole cable be expressed in henries, the leakage in ohms, the conduction resistance in megohms, and the capacity in microfarads, then both the above ratio and product, which have to be approximately equal, will, for the whole cable, be expressed in seconds of time.

The velocity with which sudden impulses, or the fronts of waves, will be transmitted by such a cable, is the reciprocal of the geometric means of its self-inductance and capacity per unit length.

The attenuation of an ordinary cable is divisible into two parts, one depending on resistance compared with self-induction, and the other on leakage compared with capacity; but in the case of a distortionless cable these two causes of attenuation are equal, and the attenuation index whereby the logarithm of the received amplitude falls below the logarithm of the transmitted amplitude is in that case, simply the square root of the ratio of the conduction resistance to the leakage resistance for the whole cable.

We are aware that it has been proposed by various devices to increase the inductance, and in some cases to equate the inductance to the capacity, of a

[Price 8d.]

UNITED STATES PATENT OFFICE.

JONATHAN BLISS, OF JERSEY CITY, NEW JERSEY, AND FRANKLIN O. BADGER, OF BROOKLYN, NEW YORK, ASSIGNORS, BY MESNE ASSIGNMENTS, TO WILFORD L. PALMER, OF NEW YORK CITY.

IMPROVEMENT IN PROCESSES OF TREATING BLOOD FOR FORMING ORNAMENTAL ARTICLES.

Specification forming part of Letters Patent No. 193,846, dated August 7, 1877; application filed April 20, 1877.

To all whom it may concern:

Be it known that we, JONATHAN BLISS and FRANKLIN O. BADGER, the said BLISS being a resident of Jersey City, county of Hudson, and State of New Jersey, and the said BADGER being a resident of Brooklyn, county of Kings, and State of New York, have invented a new and useful Improvement in Treating Blood for Making Articles of Use and Ornament, which improvement is fully set forth in the following specification.

This invention relates to the treatment and use of blood for making therefrom articles of use and ornament; and it consists in bringing the blood to a fine or powdered condition, and subjecting it to pressure in heated molds, which give to it the required form of the article to be produced.

After the article is taken from the mold it can be polished in the manner employed for polishing jewelry, or articles made of india-rubber.

In carrying out our invention we take blood and dry it such a state that it can be ground or pulverized. We then grind or pulverize it, and if any coarse particles are yet present we sift it through a fine sieve, so as to separate the coarse particles from it and obtain the pulverized material of a general uniform degree of fineness. The fine material is then put into molds or dies of any desired form or pattern, according to the shape of the article which is to be made, and it is subjected for about five to ten minutes to sufficient pressure to bring the powdered material into a permanent and solid condition, having the form of the molds or dies, the molds or dies being heated to about 200° to 300° Fahrenheit.

We have found a temperature of 245° Fahrenheit to produce satisfactory results; but we do not wish to confine ourselves to any particular measure of heat, so long as the heat is sufficient along with the pressure employed to allow the

powdered material to take a solid or permanent form. The pressure to be employed varies according to the solidity which is to be given to the articles; some articles—such, for example, as rollers, or castor-wheels, or handles for tools—requiring more pressure than articles which are not subjected to use to severe strains. We have used different degrees of pressure in making different articles, and have sometimes used a pressure of nearly forty tons in molding articles of our material.

We make with our material various kinds and descriptions of articles of use or ornament—such, for example, as wheels, stocks, or handles for brushes and other tools or implements, rollers for casters and other purposes, brooches and other ornaments, giving to them a smooth or plain surface or an ornamented or figured surface, as may be desired.

We do not claim as our invention the process of making composite articles consisting of first mixing organic or inorganic substances with blood, then subjecting the mass so formed to heat, and finally compressing said mass under great pressure in heated molds of any desired form, such process being not new. What we claim, and desire to secure by Letters Patent, is—

The process of treating blood alone for making articles of use or ornament by reducing it to a dry and powdered or fine condition, and subjecting it to heat and pressure in suitable molds or dies, substantially as set forth.

In testimony that we claim the foregoing we have hereunto set our hands and seals this 6th day of April, A. D. 1876.

JONA. BLISS. [L. S.]
FRANKLIN O. BADGER. [L. S.]

Witnesses:
ROBT. E. MILLER,
W. HAUFF.

UNITED STATES PATENT OFFICE.

WILLIAM H. DIBBLE, OF ELIZABETH, NEW JERSEY.

IMPROVEMENT IN COMPOSITION FOR MANUFACTURING MOLDED ARTICLES.

Specification forming part of Letters Patent No. 202,636, dated April 23, 1878; application filed March 17, 1877.

To all whom it may concern:

Be it known that I, WILLIAM H. DIBBLE, of Elizabeth, in the county of Union and State of New Jersey, have invented a new and useful Pulverulent Blood Composition or Compound, consisting of a certain preparation of said animal matter in combination with certain other matter in form convenient for commerce, and ready for manufacturers' or other use, said compound being fully described in the following specification.

This invention relates to the preparation of ingredients more particularly used for making composite articles from such constituent particles under heat and pressure; and it consists in a composition formed by indurating and pulverizing the blood of animals as obtained from the abattoir, (either pure and in its natural state, or when dealbunized or deprived of some one or more of its constituents,) in combination with the following mentioned substances, said combination being prepared substantially in manner and proportion as follows:

In order to prepare this pulverulent compound, take about equal parts, by weight, when dried, of blood and either wood or coal ashes, finely-divided wood-fiber or cork, sand, common earth, powdered clay, slate, ivory, asbestos, plumbago, horns, bones, shells, charcoal, mineral coal, feldspar, gypsum, emery, flint, quartz or other stone, sulphur, metal filings, vegetable pulp or fiber, vegetable gums, glue, and refuse animal and vegetable solid substances.

Having selected any one or more of the said solid materials, such matter is first thoroughly dried, then ground to a powder, and then incorporated with the blood at any time before putrefaction begins, either by hand-stirring or by any suitable mixing-machine, until the mass assumes the consistency of mush. The mass so mixed can now be placed in a suitable vessel, and be subjected to a steam or hot-water bath until it assumes a brownish color, when it is removed from the bath, and thoroughly dried and indurated by either natural or artificial heat, and then ground, in a suitable machine, to a fine, dry powder, either for immediate use or for shipment in boxes or packages of suitable weight.

The powder thus prepared will retain its

dry state under ordinary atmospheric conditions, and can be used at any time and place after preparation and shipment.

For the manufacture of some articles, the composition, of whatever substance or substances composed, may be only moistened with the blood before drying. Such articles, when finished by heat and pressure, will have a wood-like nature, while those made from pure blood, or by a more liberal mixture of blood, will have more of the characteristics of hard rubber.

The steam or hot-water bath above mentioned is not strictly necessary. The mass or composition may be dried by natural or artificial means as soon as mixed.

One field for the use of this pulverulent compound is in the fabrication of certain composite articles by a process already invented by me, (and to the said process I herein make no claim,) for the production of such articles as door-knobs, moldings, chair-seats, statuettes, and other ornamental figures, and for numerous other useful articles, formed by compression in molds or dies of suitable shape or pattern, heated to a temperature of from 200° to 300° Fahrenheit, depending upon the degree of hardness, polish, and solidity desired in the article to be produced.

I am aware that a mere mixture composed of blood and some of the above-mentioned substances is not new *per se*; but in none of the processes or compositions described or used has such mixture been made in nearly the same proportions; nor has such mixture been prepared in a manner capable of forming a permanently dry, indurated, pulverulent merchantable article, suitable for packing in convenient parcels ready for commercial use, and in perfect condition needed by the manufacturer.

All blood compositions heretofore prepared have either been in liquid form or in the form of a paste or dough, or else in crude, dry, coarse masses, more or less mixed with oil, and subject to putrefactive decay.

In the preparation of this pulverulent compound, it is desirable to dry *en masse* the mush composed of blood and powdered solids; but, if preferred, the blood and the powdered solids may be dried separately, and the powdered blood and the said solids be then mixed to-

gether in proportions suitable for the required article to be manufactured; but this latter method of combination is not considered so desirable as that first mentioned above, although it may be more convenient to dry and pulverize the blood in one locality, as at a large abattoir, and thence to ship the powdered blood for subsequent use, alone or in combination, as hereinbefore described.

The blood may be dried and fully prepared, either in its natural state or when deprived of its albumen, or some one or more of its constituents, as above mentioned, and when it is desired to combine woody or vegetable pulp or fiber with the blood, said fiber or pulp may be obtained from the wood by the process used in the preparation of wood-pulp for the manufacture of paper.

By the term "pure," as herein applied to the

blood, is meant either the natural state of the blood as it is drawn from the animal, or any one or more of its constituents, when used alone, in contradistinction to the combination of the blood or any of its constituents with foreign matter.

Having thus fully described this composition of matter as of my invention, I claim—
A dry pulverulent composition of matter consisting of powdered blood and one or more of the hereinbefore-mentioned animal, vegetable, or mineral solids, the said composition forming a permanent powder for manufacturers' or other use, substantially as specified.

WM. H. DIBBLE.

Witnesses:

J. B. DRAKE,
Geo. J. MARTIN.

UNITED STATES PATENT OFFICE.

JONATHAN BLISS, OF JERSEY CITY, NEW JERSEY, AND FRANKLIN O. BADGER, OF BROOKLYN, ASSIGNORS TO WILFORD L. PALMER, OF NEW YORK, N. Y.

MANUFACTURE OF BUTTONS AND OTHER ARTICLES.

SPECIFICATION forming part of Letters Patent No. 225,556, dated March 16, 1880.

Application filed January 7, 1880.

To all whom it may concern:

Be it known that we, JONATHAN BLISS, of Jersey City, in the county of Hudson and State of New Jersey, and FRANKLIN O. BADGER, of Brooklyn, in the county of Kings and State of New York, have invented a new and useful improvement in the Manufacture of Buttons and other Articles, which improvement is fully set forth in the following specification.

This invention relates to the manufacture of buttons or other articles for use and ornament from a compound of powdered blood and powdered hoof, to which may be added a suitable pigment.

In carrying out our invention we take hoof, and, after having washed and cleansed the same, we reduce it to a coarse powder by saws or any other suitable means. To this coarse powder we add a suitable pigment which is previously moistened with or dissolved in water, so that it will readily adhere to the grains of the powder, and after having dried the colored mass, it is thrown into a mill, together with a suitable proportion of dried blood; and this mixture is then reduced to a fine powder, which is finally introduced into heated dies and subjected to a high pressure.

The proportion in which blood and hoof are mixed together may vary according to the nature of the articles to be produced.

In manufacturing buttons we have obtained good results by using the following proportions: dried blood, from twenty-five to fifty parts, by weight; hoof, from seventy-five to fifty parts, by weight.

We are well aware that buttons and other articles have been manufactured from dried pulverized blood compressed by heated dies, as described in Letters Patent No. 193,846, granted August 7, 1877, to Wilford L. Palmer as our assignee; also, of dried pulverized blood mixed with sawdust and other mineral, animal, or vegetable substances, and compressed in heated dies, as described in the French Patent No. 13,898, granted to Lepage,

Fabrich & Co., October 3, 1855, together with three certificates of addition, dated, respectively, March 13, 1857, March 29, 1858, and August 11, 1860; and in the English Patent No. 1,206, granted April 22, 1872, to Thomas James Smith. Also, in the United States Patents No. 192,863, dated July 10, 1877, Reissue No. 8,306, and No. 202,636, dated April 26, 1878, granted to William H. Dibble for the same invention as described in the French and English patents above named. In neither of these patents is hoof mentioned as one of the ingredients to be mixed with blood.

We are further aware that buttons and other articles have been manufactured by compressing pulverized hoof in heated dies, as described in Patent No. 116,213, granted June 20, 1871, to Niles and Pitts, and in Patent No. 166,475, granted August 10, 1875, to William F. Niles; but neither of these patents describes a composition of pulverized blood and hoof.

Buttons or other articles produced by compressing powdered hoof in heated dies are more difficult to polish than those produced from powdered blood, while articles produced by compressing powdered blood in heated dies are much more easily and cheaply polished.

When powdered hoof is mixed with powdered blood, and the mixture is compressed in heated dies, the buttons or other articles produced have a denser and harder body than those produced from blood alone, and consequently they can be easily and cheaply polished by the qualities imparted to the hoof by the blood.

Hoof is in this respect different from horn, that it contains more of a gelatinous substance which holds within itself a certain fiber, so that the powdered hoof, when mixed with powdered blood, readily amalgamates therewith, while horn is too dry to effect satisfactory amalgamation with powdered blood.

We do not claim as our invention, therefore, the process of producing buttons or other

articles by compressing powdered blood either alone or mixed with other animal, mineral, or vegetable substances in heated dies.

What we claim as new, and desire to secure by Letters Patent, is—
The novel composition or compound herein described for making buttons or other articles, consisting of powdered blood and hoof, the whole being prepared and combined together, substantially as and for the purpose set forth.

In testimony that we claim the foregoing we have hereunto set our hands and seals this 5th day of January, 1880.

JONATHAN BLISS. [L. S.]
FRANKLIN O. BADGER. [L. S.]

Witnesses:
W. HAUFF,
E. F. KASTENHUBER.



A.D. 1860, 27th JANUARY. N^o 209.

Manufacture of Varnishes, Treating Oils, &c.

LETTERS PATENT to Frederick Walton, of Haughton Dale, Denton, near Manchester, for the Invention of "IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF VARNISH, AND IN TREATING OILS, ALSO IN THE APPLICATION OF PRODUCTS OBTAINED THEREFROM."

Sealed the 3rd July 1860, and dated the 27th January 1860.

PROVISIONAL SPECIFICATION left by the said Frederick Walton at the Office of the Commissioners of Patents, with his Petition, on the 27th January 1860.

I, FREDERICK WALTON, of Haughton Dale, Denton, near Manchester, do hereby declare the nature of the Invention for "IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF VARNISH, AND IN TREATING OILS, ALSO IN THE APPLICATION OF PRODUCTS OBTAINED THEREFROM," to be as follows:—

This Invention has for its object improvements in the manufacture of varnish, and in treating oils, also in the application of products obtained therefrom. It is well known that when drying oils are exposed to the action of air, or are oxydized, they become converted into bodies of a semi-resinous nature. Now, according to my Invention, I convert drying oils into semi-resinous bodies, and dissolve these latter in volatile solvents. The preparation thus obtained dries rapidly like spirit varnishes, and leaves a flexible and tough film, similar to that produced by the application of oil varnishes, which take a long time to dry or harden. Drying oils may be converted into semi-resinous matters by laying a thin film of the oil on a surface of considerable extent,

Walton's Improvements in the Manufacture of Varnish, &c.

and exposing the film to currents of warm air till the change is produced. The semi-resinous matter may be removed from the surface when it is desired to produce a varnish by washing the surface in the solvent, or it may be separated by scraping the surface; or if the process be stopped before the change is complete, it may be separated by placing many layers of the material (usually paper or fabric) on which the oil was laid one over the other, and submitting the pile to a heavy pressure. In order to render the change of the oil when exposed in thin films as above mentioned more rapid, I prepare the oil by driving it by means of a considerable pressure through jets or orifices in very fine streams, which are caused to pass through a case constantly supplied with warm air. This process is also applicable in preparing drying oils for other uses, for which it is desirable that the oil should dry or harden with rapidity. The semi-resinous bodies obtained as above described from drying oils may be rendered plastic by heat, and in this state may be applied to fabrics and surfaces either alone or mixed with other substances, by means of rollers or pressing surfaces; or the material may, particularly when mixed with fibre, be rolled or pressed out into sheets.

SPECIFICATION in pursuance of the conditions of the Letters Patent, filed by the said Frederick Walton in the Great Seal Patent Office on the 27th July 1860.

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME, I, FREDERICK WALTON, of Haughton Dale, Denton, near Manchester, send greeting.

WHEREAS Her most Excellent Majesty Queen Victoria, by Her Letters Patent, bearing date the Twenty-seventh day of January, in the year of our Lord One thousand eight hundred and sixty, in the twenty-third year of Her reign, did, for Herself, Her heirs and successors, give and grant unto me, the said Frederick Walton, Her special licence that I, the said Frederick Walton, my executors, administrators, and assigns, or such others as I, the said Frederick Walton, my executors, administrators, and assigns, should at any time agree with, and no others, from time to time and at all times thereafter during the term therein expressed, should and lawfully might make, use, exercise, and vend, within the United Kingdom of Great Britain and Ireland, the Channel Islands, and Isle of Man, an Invention for "**IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF VARNISH, AND IN TREATING OILS, ALSO IN THE APPLICATION OF PRODUCTS OBTAINED THEREFROM,**" upon the condition (amongst others) that I, the said Frederick Walton, my executors or administrators, by an instrument

Walton's Improvements in the Manufacture of Varnish, &c.

in writing under my, or their, or one of their hands and seals, should particularly describe and ascertain the nature of the said Invention, and in what manner the same was to be performed, and cause the same to be filed in the Great Seal Patent Office within six calendar months next and immediately after the date of the said Letters Patent.

NOW KNOW YE, that I, the said Frederick Walton, do hereby declare the nature of the said Invention, and in what manner the same is to be performed, to be particularly described and ascertained in and by the following statement thereof, that is to say:—

10 This Invention has for its object improvements in the manufacture of varnish, and in treating oils, also in the application of products obtained therefrom. It is well known that when drying oils are exposed to the action of air, or are oxidized, they become converted into bodies of a semi-resinous nature. Now, according to my Invention, I convert drying oils into semi-resinous bodies, and dissolve these latter in volatile solvents. The preparation thus obtained dries rapidly like spirit varnishes, and leaves a flexible and tough film similar to that produced by the application of oil varnishes, which take a long time to dry or harden. Drying oils may be converted into semi-resinous matters by laying a thin film of the oil on a surface of considerable extent, and exposing the film to currents of warm air till the change is produced.

The semi-resinous matter may be removed from the surface when it is desired to produce a varnish by washing the surface in the solvent; or it may be separated by scraping the surface; or if the process be stopped before the change is complete, it may be separated by placing many layers of the material (usually paper or fabric) on which the oil was laid one over the other, and submitting the pile to a heavy pressure. In order to render the change of the oil when exposed in thin films as above mentioned more rapid, I

30 prepare the oil by driving it by means of a considerable pressure through jets or orifices in very fine streams, which are caused to pass through a case constantly supplied with warm air. This process is also applicable in preparing drying oils for other uses, for which it is desirable that the oil should dry or harden with rapidity. The semi-resinous bodies obtained as above described from drying oils may be rendered plastic by heat, and in this state may be applied to fabrics and surfaces either alone or mixed with other substances, by means of rollers or pressing surfaces; or the material may, particularly when mixed with fibre, be rolled or pressed out into sheets.

And in order that my said Invention may be most fully understood and readily carried into effect, I will proceed to describe the manner in which I prefer to operate.

Walton's Improvements in the Manufacture of Varnish, &c.

In order to obtain a semi-resinous body or to increase the drying properties of an oil, I proceed as follows:—I take linseed oil perfectly clear and bright, and I mix therewith a suitable drier, preferring to employ from 5 to 10 per cent. of acetate of lead; this mixture I pass through the machine shown in the annexed Drawing.

Figure 1 is a front view; Figure 2, a plan; and Figure 3, a vertical section of the machine. *a* is a pipe leading from a force pump, by which the oil is forced into the vessel *b*; at the bottom of this reservoir is a grating *c*, the perforations in which are very fine, say $\frac{1}{32}$ th of an inch or less in diameter; the grating is supported on a suitable gridiron frame beneath it. The oil forced through the perforations falls in a fine shower through the column *d*, and as it falls it comes in contact with a current of air forced in at *e*, by a fan. The two sides of the column are enclosed with glass, in order that light may enter the column, as it tends to bleach the oil. *f* and *f*¹ are sheets of perforated zinc; through the sheet *f* the air enters the column, and through the sheet *f*¹ it escapes from it; these perforated sheets diffuse the air entering at *e*, and prevent the fine streams of oil from being blown out of the column. The current of air that passes through the apparatus need not be very strong, as all that is required is constantly to change the air in the column. The front of the apparatus may either be left open, as is shown, or a casing may be employed to conduct the air which has been brought in contact with the oil into a flue. The oil descends into a cistern *g*, under the bottom of which is a steam space *h*, by which the oil under treatment is kept at a temperature between 212° and 550° Fahrenheit. When the higher temperatures, however, are employed, it is convenient to substitute for steam, as a heating medium, a bath of a fusible metal, such as tin or an alloy of tin and lead, the higher the temperature the more rapid will the process become. *i* is a pipe communicating with the oil pump for taking the oil from the cistern *g*, and returning it to the top reservoir *b*; thus the same oil is kept circulating through the machine until it is judged to be sufficiently vield for the purpose for which it is required. At the top of the reservoir *b* is a small cylinder *j*, in which a piston *k* works; *l* is a lever in connection therewith, weighted to the pressure which it is desired to maintain in the vessel *b*. From the lever *l* a rod *m* descends, and is connected with a cock in the pipe *i* in such a manner that when the piston *k* rises from excess of pressure, the communication between the oil pump and the cistern *g* is cut off.

Oil treated as above described, when it has thickened sufficiently, is suitable to be used by painters and others in place of boiled oil, and it will be of a better colour.

Walton's Improvements in the Manufacture of Varnish, &c.

In some cases, particularly when it is desirable to work with as little lead as possible, I boil the oil in the usual manner of boiling linseed oil, before submitting it to the action of air, as above described. I do not add any acetate of lead after the boiling operation, and during the subsequent process I do not raise the temperature of the oil to so high a degree as when working with unboiled oil; 212° Fahrenheit is sufficient. The product obtained from boiled oil will be more highly colored than that obtained by the use of unboiled oil. If the process is to be carried on to a sufficient extent to obtain a semi-resinous body, the process should not be carried so far in the machine above described as materially to reduce the fluidity of the oil; the change being afterwards completed by spreading the oil in a thin film on an extended surface. For this purpose I run out the oil into tanks, which I make cubical, say, three feet every way; each tank is furnished with an open frame of metal, which will just fit within it, and can be lifted in and out as required. The frame consists of four uprights, equal in height to the depth of the tank, and suitably framed together, so that when the frame is in its place they stand in the four corners or angles formed by the meeting of the sides. In each corner post a groove is formed to serve as a guide for the ends of rods, which are employed as is herein-after explained.

In order to distend in this frame a considerable length of fabric, one end of the fabric is attached to a bar, which is then dropped into the guides in the two uprights at one end of the frame. The fabric is then taken to the other end of the frame, and another bar is dropped in over it in the guides in the uprights at the other end of the frame; it is then taken back to the point where it was first made fast, and a third bar is dropped in, and so on till the frame is full. If, as I prefer, the bars are made half-an-inch thick, the frame will take in 72 yards of a yard wide fabric, each layer of which is kept distended, and out of contact with the layers above and below it. The fabric which I prefer to employ is a strong cotton cloth, or a stout paper may be used.

The frames, when thus covered, are dipped into the oil tanks, then drawn out again, and suspended above them, and while thus suspended, they are submitted to a current of air. It is a convenient arrangement to place a series of oil tanks in a row, side by side, in a suitable chamber, and to mount an axis about five or six feet over the row of tanks. These axes have drums mounted on them, and the fabric frames are connected with these drums by chains, so that by turning the axis the whole of the frames suspended from it can be raised from or lowered into their tanks, as may be required. Air is forced into the chamber at one end by a fan, and is allowed to escape at the

Walton's Improvements in the Manufacture of Varnish, &c.

other end. It is preferred, in order to keep the oil fluid, to heat the oil tanks by means of steam. In conducting the process when a number of frames have been filled with fabric, and suspended over their oil tanks, as above described, they are, by turning the axis from which they are suspended, all simultaneously lowered into the oil tanks, and are then immediately lifted to their original positions. By this dipping, the whole surface of fabric is covered with oil, and any superfluous oil which may be taken up runs back into the oil tanks. The frames are kept suspended in the current of air, by preference, until the film of oil is dry, and no longer feels tacky when touched. This will take about twenty-four hours, but the time will vary greatly according to the state of the weather. The frames, when dry, are redipped, and the process is thus continued until a thickness of dry oil, about $\frac{1}{16}$ of an inch in thickness, is accumulated on the surfaces of the fabrics. It will take some weeks to obtain a sufficient thickness. I would remark that it is not essential that the oil should be prepared by the use of the machine shown in the Drawing before spreading it in films on a surface, as above described; I prefer, however, that this should be done, as it tends to expedite the process. The frames, when a sufficient thickness of dry oil has been accumulated, are removed, and the fabric stripped from them. If woven fabric has been employed in order to separate the dry oil or semi-resinous matter from the fabric, the same is passed at a slow speed, say, about two yards per minute, between two plates heated with high-pressure steam, and having only sufficient space between them to allow of the fabric being passed through conveniently. Just beyond the plates are two rollers, the distance between which is adjustable by screws, or otherwise. The end of a length of coated fabric passing between the plates is entered between the rollers, and the semi-resinous matter having been scraped off by hand from a few inches of the fabric, the rollers are caused tightly to nip the end so cleaned. The rollers are then set in motion, and by their pressure they separate the coating from the fabric, the former being constantly pressed back, whilst the fabric passes on between them, and is ready again to be placed on the frames. The semi-resinous matter separated from the fabric is differently treated according to the purpose to which it is to be applied. If it is to be used for coating fabrics to waterproof the same, the semi-resinous matter is passed several times between crushing rollers heated by steam, to break it down and reduce it to a uniform plastic mass. I prefer that one of these rollers should be driven considerably faster than the other, in order that they may have a guiding as well as a crushing action on the material as it passes between them. During this operation I prefer to work in with it powdered gum lac,

Walton's Improvements in the Manufacture of Varnish, &c.

either shellac, seed lac, or button lac. The quantity of this gum to be employed varies according as it is desired that the coated fabric should be more or less flexible, and the composition more or less hard. If great flexibility be required, I add but ten per cent. of gum shellac, whereas if a hard face is desired, I add as much as fifty per cent. When the mixing is complete, the composition is spread on the fabric by rollers, as is sometimes practised with india-rubber and gutta percha. In place of completing the kneading of the material by means of rollers, it may, after being passed two or three times between the rollers to crush it completely, be further worked in a masticator, such as is used in the working of india-rubber and gutta percha. In a similar manner I prepare a composition suitable for rolling out into sheets without fabric, and which sheets may be applied to various useful purposes. In this case, however, I prefer also to mix in flocks in the masticator, or by means of the rollers, to increase the toughness of the sheet. The composition may be rolled into sheets, as is practised when working gutta percha, and it may in a similar manner be moulded by dies and pressure. It is preferred that the dies should be heated. Articles so produced may be rendered very hard by drying them thoroughly in a cool oven.

If it be desired to produce a varnish, the semi-resinous body, when it is removed from the fabric, is passed between very accurately formed and hard rollers, known as "chilled" rolls, and is by them crushed into a sheet about the thickness of tissue paper. To this alcohol or wood spirit is added in the proportion of 6 gallons to 9 pounds of semi-resinous material, and the mixture is placed in a still in which a shaft is mounted. It descends through a stuffing-box at the top, and has radial arms mounted on it to stir the mixture, and arms are mounted on the sides of the still itself, between which the arms on the shaft pass. Heat is applied to the mixture until the semi-resinous material is completely dissolved. A portion of the solvent distils over, and may be at once returned to the still, or may be employed in a subsequent operation. By distilling off more or less solvent, the thickness of the varnish may be regulated as is required; or, the varnish may be made by using chilled rollers, and working the semi-resinous material along with the solvent until a paste is produced, which may then be completed by heat in the still. For many uses this varnish will be improved by adding to it a solution of shellac or other resins soluble in the same solvent as the semi-resinous body which tends to harden the varnish.

When the semi-resinous material is to be employed in the manufacture of varnish, it is convenient in some cases to expose the films of oil to the action of the air on sheets of paper, in place of on a woven fabric of cotton, which I

Walton's Improvements in the Manufacture of Varnish, &c.

usually employ ; and in this case I do not remove the coating from the paper by rollers, as above described, but I place the paper, with its coating of resinous matter, in the solvent, and break up the paper, which I afterwards separate by filtration.

In witness whereof, I, the said Frederick Walton, have hereunto set my hand and seal, this Twenty-third day of July, in the year of our Lord One thousand eight hundred and sixty.

FREDERICK WALTON. (L.S.)

Hereford : Printed for His Majesty's Stationery Office, by the Hereford Times Ltd.
[Wt. 55—26/7/1920.]



A.D. 1861, 30th SEPTEMBER. N° 2440.

Varnishes.

LETTERS PATENT to Frederick Walton and Richard Beard, junior, both of the British Grove Works, Chiswick, in the County of Middlesex, for the Invention of "**IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF VARNISHES APPLICABLE TO THE WATERPROOFING AND COATING OF FABRICS AND OTHER USES.**"

Sealed the 18th March 1862, and dated the 30th September 1861.

PROVISIONAL SPECIFICATION left by the said Frederick Walton and Richard Beard at the Office of the Commissioners of Patents, with their Petition, on the 30th September 1861.

We, FREDERICK WALTON and RICHARD BEARD, junior, both of the British Grove Works, Chiswick, in the County of Middlesex, do hereby declare the nature of the Invention for "**IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF VARNISHES APPLICABLE TO THE WATERPROOFING AND COATING OF FABRICS AND OTHER USES,**" to be as follows :—

This Invention has for its object improvements in the manufacture of 10 varnishes applicable to the waterproofing and coating of fabrics and other uses. In the Specification of a Patent granted to one of us on the 27th January 1860 (No. 209), there was described, amongst other matters of Invention, the manufacturing varnishes by dissolving in volatile solvents drying oils, oxydised or converted into resinous bodies, using therewith gums 15 or gum resins.

Walton & Beard's Improvements in the Manufacture of Varnishes.

Since the filing of the said Specification, we have discovered that the manufacture of varnishes, when employing in that manufacture drying oils thus oxydised or converted into resinous bodies, is greatly improved by combining with the converted drying oil coal, naphtha, benzole, or other suitable distillate from coal, together with gums or gum resins soluble in such solvents, such as Burgundy pitch, gum copal, gum kauri, and others. And it is preferred to treat the resinous bodies obtained from drying oils by first subjecting the same to pressing rollers to convert those bodies into thin films or sheets, and then to place such films or sheets into a suitable still or vessel with naphtha or other solvent distilled from coal or from products of coal, and in some cases we combine therewith turpentine. In applying these varnishes to woven or other cloths or fabrics, we are enabled to use the ordinary spreading apparatus such as is used by manufacturers in spreading india-rubber on fabrics.

SPECIFICATION in pursuance of the conditions of the Letters Patent, filed by the said Frederick Walton and Richard Beard in the Great Seal 15 Patent Office on the 29th March 1862.

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME, we, **FREDERICK WALTON** and **RICHARD BEARD**, junior, both of the British Grove Works, Chiswick, in the County of Middlesex, send greeting.

WHEREAS Her most Excellent Majesty Queen Victoria, by Her Letters 20 Patent, bearing date the Thirtieth day of September, in the year of our Lord One thousand eight hundred and sixty-one, in the twenty-fifth year of Her reign, did, for Herself, Her heirs and successors, give and grant unto us, the said Frederick Walton and Richard Beard, Her special licence that we, the said Frederick Walton and Richard Beard, our executors, administrators, and assigns, or such others as we, the said Frederick Walton nistrators, and assigns, our executors, administrators, and assigns, should at any time agree with, and no others, from time to time and at all times thereafter during the term therein expressed, should and lawfully might make, use, exercise, and vend, within the United Kingdom of Great Britain and 30 Ireland, the Channel Islands, and Isle of Man, an Invention for "IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF VARNISHES APPLICABLE TO THE WATERPROOFING AND COATING OF FABRICS AND OTHER USES," upon the condition (amongst others) that we, the said Frederick Walton and Richard Beard, our executors or administrators, by an instrument in writing under our or their 35 hands and seals, or under the hand and seal of one of us, or them, should

Walton & Beard's Improvements in the Manufacture of Varnishes.

particularly describe and ascertain the nature of the said Invention, and in what manner the same was to be performed, and cause the same to be filed in the Great Seal Patent Office within six calendar months next and immediately after the date of the said Letters Patent.

NOW KNOW YE, that I, the said Frederick Walton, on behalf of myself and the said Richard Beard, do hereby declare the nature of the said Invention, and in what manner the same is to be performed, to be particularly described and ascertained in and by the following statement thereof, that is to say :—

10 This Invention has for its object improvements in the manufacture of varnishes applicable to the waterproofing and coating of fabrics and other uses. In the Specification of a Patent granted to one of us on the 27th January 1860 (No. 209) there was described, amongst other matters of Invention, the manufacturing varnishes by dissolving in volatile solvents 15 drying oils oxydised or converted into resinous bodies, using therewith gums or gum resins.

Since the filing of the said Specification, we have discovered that the manufacture of varnishes, when employing in that manufacture drying oils thus oxydised or converted into resinous bodies, is greatly improved by combining (or employing as a solvent) with the converted drying oil coal naphtha, benzole, or other suitable distillate from coal, together with gums or gum resins soluble in such solvents, such as Burgundy pitch, gum copal, gum kauri, and others; and it is preferred to treat the resinous bodies obtained from drying oils by first subjecting the same to pressing rollers to convert into a suitable still or vessel with naphtha or other solvent distilled from coal or from products of coal, and in some cases we combine therewith turpentine.

In applying these varnishes to woven or other cloths or fabrics, we are enabled to use the ordinary spreading apparatus such as is used by manufacturers in spreading india-rubber on fabrics.

Having thus stated the nature of our Invention, we will proceed to describe more fully the manner of performing the same.

In order to prepare a varnish suitable, for example, for coating fabrics, we take oxydised oil (by which we mean the solid semi-resinous matter prepared from drying oil in the manner fully described in the Specification of a Patent before referred to,) and pass it between rollers to crush it into thin films or sheets; at the same time we mix with it a quantity of Burgundy pitch, varying from one-twentieth to one-fifth of the weight of semi-resinous matter. The addition of this Burgundy pitch greatly facilitates the solution

Walton & Beard's Improvements in the Manufacture of Varnishes.

of the semi-resinous matter, and that in proportion to the quantity employed; the pitch, however, tends to make the varnish tacky, hence we employ but a small proportion of it in articles of superior quality. When it is desired to give a color to the varnish, the pigment to give the color desired is added to the mixture, and if this color be a bright one, the Burgundy pitch used 5 should be as light in color as it can be.

For making articles of a coarser and cheaper description, whiting or chalk, or similar materials, may also be added in greater or less quantity according to the quality of the article. These materials are passed repeatedly between the rolls until the mixture is complete, or the substances may be 10 mixed in any other convenient manner. This being done, the whole is placed in a vessel, by preference, of earthenware, together with a quantity of coal naphtha, varying, by preference, from one quarter of the weight of the semi-resinous matter to four times that quantity; the vessel is closed air-tight to prevent loss of naphtha by evaporation. The vessel is then placed in another 15 vessel containing water, which is kept constantly boiling. The boiling is continued until the solution is complete, usually for about 24 hours.

The varnish prepared as above described is spread on fabrics in the same manner as india-rubber cement is commonly spread, and it will be found to dry rapidly; the varnish may be thinned, if desired, before spreading by the 20 addition of a further quantity of naphtha.

In order to prepare a varnish suitable more especially for being applied by a brush to walls or other surfaces, we employ the following materials:—Oxidized oil, twenty parts; Burgundy pitch, one part; copal or kuri, one 25 part. These materials are crushed and mixed together by means of rollers, as already described, and are then dissolved in coal naphtha; the varnish may, before it is used, be thinned by the addition of solvent to any desired extent.

Turpentine may be used to thin the varnish in place of naphtha, and this will cause the varnish more closely to resemble ordinary varnishes. Turpentine 30 may also be employed with the solvent used in preparing the varnish; the use of turpentine, however, causes the varnish to dry less rapidly. If the proportion of gum copal or kuri be much greater than that mentioned above, the varnish will be liable to crack, and where a flexible varnish is required, we prefer to employ a smaller proportion of these gums. Other varnishes 35 may be made by substituting other gums for gum copal or kuri, the varnish maker selecting the gums as heretofore, according to the description of varnish he desires to produce.

We have spoken of coal naphtha as the solvent employed for this; however,

Walton & Beard's Improvements in the Manufacture of Varnishes.

benzole and other products of the distillation of coal may be substituted. Coal naphtha, however, is the cheapest solvent, and that which we prefer to employ.

In witness whereof, I, the said Frederick Walton, have hereunto set my hand and seal, this Twenty-ninth day of March, in the year of our Lord One thousand eight hundred and sixty-two.

FREDERICK WALTON. (L.s.)

LONDON:

Printed by GEORGE EDWARD EYRE and WILLIAM SPOTTISWOODE,
Printers to the Queen's most Excellent Majesty. 1862.



A.D. 1863, 25th April. N^o 1037.

Fabrics for Covering Floors, &c.

(*This Invention received Provisional Protection only.*)

PROVISIONAL SPECIFICATION left by Frederick Walton at the Office of the Commissioners of Patents, with his Petition, on the 25th April 1863.

I, FREDERICK WALTON, of the British Grove Works, Chiswick, in the County of Middlesex, do hereby declare the nature of the Invention for "IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF FABRICS FOR COVERING FLOORS AND OTHER SURFACES, AND IN THE APPARATUS EMPLOYED THEREIN," to be as follows:—

This Invention has for its object improvements in the manufacture of fabrics for covering floors and other surfaces, and in the apparatus employed therein. For these purposes canvas or other suitable strong fabrics are coated over on their upper surfaces with a composition consisting of oxidized oil, (prepared by preference in the manner described in the Specification of a Patent granted to me, dated the 27th day of January 1860, No. 209,) cork dust, and gum or resin, preferring gum kaurie or New Zealand gum, such 15 surfaces being afterwards printed, painted, embossed, or otherwise ornamented. The back or under surfaces of such fabrics are coated with a coating of such oxidized oils, or oxidized oils and gum or resin, and by preference without any admixture of cork. In order to prepare the oxidized oil and the com- 20 pounds thereof so as to render the use of solvents unnecessary when using the same for coating, the kneading or masticating of the oil, or of its compounds, is performed in closed or covered vessels in order to prevent as much as may be the action of the outer atmosphere on the oxidized oil, and such closed or covered vessels are heated by steam or by other suitable means. In

Walton's Improvements in the Manufacture of Fabrics for Covering Floors, &c. spreading the composition of oxidized oils, cork, and gum or resin, pressing rollers are used, and in coating the back or under surfaces of the fabrics ordinary spreading machines are employed, but in order to ensure the coating materials coming free from air blows and imperfections to the spreading rollers of the ordinary spreading machines, sheets of the coating materials are produced 5 by means of expressing machines, and such sheets are supplied to the spreading rollers of the spreading machines and to the fabrics as they come to the nip of the spreading rollers, and to the straight-edges or blades of the ordinary spreading machines, such sheets of the coating compounds being only slightly in excess of the intended coatings.

LONDON:

Printed by GEORGE EDWARD EYRE and WILLIAM SPOTTISWOODE,
Printers to the Queen's most Excellent Majesty. 1863.



A.D. 1863, 19th DECEMBER. N° 3210.

Manufacture of Floor Cloths, &c.

LETTERS PATENT to Frederick Walton, of the British Grove Works, Chiswick, in the County of Middlesex, for the Invention of "IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF FLOOR CLOTHS AND COVERINGS AND SIMILAR FABRICS, AND IN PAVEMENTS."

Sealed the 31st May 1864, and dated the 19th December 1863.

PROVISIONAL SPECIFICATION left by the said Frederick Walton at the Office of the Commissioners of Patents, with his Petition, on the 19th December 1863.

I, FREDERICK WALTON, of the British Grove Works, Chiswick, in the County of Middlesex, do hereby declare the nature of the Invention for "IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF FLOOR CLOTHS AND COVERINGS AND SIMILAR FABRICS, AND IN PAVEMENTS," to be as follows:—

This Invention has for its object improvements in the manufacture of floor cloths and coverings and similar fabrics, and in pavements, and is applicable when employing in such manufactures a composition consisting of oxidized oil, india-rubber, or similar plastic and more or less elastic material combined with ground cork, sawdust, or similar material.

To produce a floor cloth or fabric with a pattern upon it, I take a composition such as above stated, colored with a suitable pigment, and spread it

Walton's Improvements in the Manufacture of Floor Cloths, &c.

on a back of woven fabric; I then pass the fabric between rollers, one of which has the pattern cut upon it, and thus press down the composition at the parts where it is desired that a color should appear differing from that of the composition spread on the fabric; I then take a second fabric and spread thereon composition colored according to the second color of the pattern, and with 5 rollers as before I press down the composition at the parts where a different color is required to that of the composition spread on, that is to say, the second embossing roller is raised exactly in the parts in which the first roller is depressed or cut away, and vice versa. The two coated and embossed fabrics thus produced I place face to face, so that the raised portions of 10 the one enter the recesses in the other. The fabrics are made to adhere firmly the one to the other by pressing them together, the composition still being soft, and lastly by means of a splitting machine I cut the two backs apart, leaving a portion of the composition on each. In this manner a pattern fabric is obtained which will wear quite down to the back before the pattern is obliterated. If 15 it be desired to obtain more than two colors in the pattern, it may be done by repeating the operation for each additional color required. When it is desired to obtain an outline around the masses of the pattern, I spread a fabric with composition of the ground color, and over this I put a thin layer of composition of the outlining color, and then emboss the fabric with the second 20 color upon it, and the two are cut apart as before. It will be found that the act of embossing carries down the layer of the outlining composition into a vertical position around the edges of the pattern, so that when separating the two fabrics it is cut through and appears; the remainder of the outlining composition is buried and hidden. In some cases I coat and emboss a fabric 25 as before, and then fill in the recesses with composition of a different color in a soft state by a spreading operation, and scraping or doctoring off the excess of the soft material. Or the second composition may be simply spread or rolled in and an upper back fabric applied, the two back fabrics being then cut apart as before. In order to produce the smaller parts of the design where the 30 larger parts of the pattern have been already produced, by preference, by one or other of the methods herein-before described, I indent into the composition on the fabric the design to be added, and fill in the recesses with small pieces of suitably colored composition cut to the shapes required, and consolidate the whole by pressure; or I fill in the recesses with powder made by grinding 35 composition of a suitable color, and consolidate the fabric by heat and pressure.

Another method of producing similar pattern fabrics is to take sheets of composition of various colors, and cut or punch out pieces from them in the

Walton's Improvements in the Manufacture of Floor Cloths, &c.

form of the pattern. The pieces punched out of a sheet of one color are then introduced into the corresponding holes in a sheet of another color, a back fabric is cemented on, and the whole consolidated by pressure; if desired, the back fabric may be omitted.

5 In order to produce a floor cloth or fabric with a marbled pattern upon it, I reduce compositions of several different colors into fragments of irregular shapes, which is conveniently done by a process of very coarse grinding; the fragments are then rendered tacky by heat or otherwise. The pieces are then spread in an even layer between two cloths, and consolidated by passing 10 between rollers, or otherwise by pressure; the two back fabrics may then be cut apart, or one or both of them may be stripped off. A similar fabric may also be produced by pressing these variously colored pieces into a circular block and then cutting off sheets concentrically. And I would remark that in every case it is not essential that the back fabric should remain attached to 15 the composition; it may, if desired, be stripped off when the process of manufacture is complete, but (except for economy) I prefer to leave the back fabric attached.

In some cases, in order to obtain a marbled floor cloth or covering or similar fabric, I lay several sheets of composition differently colored one over the 20 other, and roll them on to a maundril, and then from the roll so obtained I obtain a sheet by spiral cutting. In making the roll I employ sheets of composition which are very irregular in their thickness, or else I use sheets of regular thickness and roll them upon an irregular maundril; without this a suitable variety of color would not be obtained. The cut sheet may be 25 cemented on to a back fabric if desired.

In some cases, in order to give to floor cloths and coverings and similar fabrics, the face of which is composed of a plastic or semiplastic composition, an appearance resembling Brussels carpeting, I indent its surface with shallow grooves at short distances apart and parallel the one to the other, or there 30 may be two sets of grooves crossing each other, and afterwards I print a pattern on to the surface so prepared. The grooves on the surfaces will be found to break up the masses of color sufficiently to give the effect desired.

The several processes which I have described may be applied to produce slabs of composition suitable for use as pavement, and in making such slabs 35 the use of back cloths may sometimes be dispensed with, when if the composition were thin enough for floor cloth they would be necessary.

Walton's Improvements in the Manufacture of Floor Cloths, &c.

SPECIFICATION in pursuance of the conditions of the Letters Patent, filed by the said Frederick Walton in the Great Seal Patent Office on the 17th June 1864.

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME, I, **FREDERICK WALTON**, of the British Grove Works, Chiswick, in the County of Middlesex, 5 send greeting.

WHEREAS Her most Excellent Majesty Queen Victoria, by Her Letters Patent, bearing date the Nineteenth day of December, in the year of our Lord One thousand eight hundred and sixty-three, in the twenty-seventh year of Her reign, did, for Himself, Her heirs and successors, give and grant unto 10 me, the said Frederick Walton, Her special licence that I, the said Frederick Walton, my executors, administrators, and assigns, or such others as I, the said Frederick Walton, my executors, administrators, and assigns, should at any time agree with, and no others, from time to time and at all times thereafter during the term therein expressed, should and lawfully might 15 make, use, exercise, and vend, within the United Kingdom of Great Britain and Ireland, the Channel Islands, and Isle of Man, an Invention for **IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF FLOOR CLOTHS AND COVERINGS AND SIMILAR FABRICS, AND IN PAVEMENTS**, upon the condition (amongst others) that I, the said Frederick Walton, my executors or administrators, by an instru- 20 ment in writing under my, or their, or one of their hands and seals, should particularly describe and ascertain the nature of the said Invention, and in what manner the same was to be performed, and cause the same to be filed in the Great Seal Patent Office within six calendar months next and immediately after the date of the said Letters Patent.

NOW KNOW YE, that I, the said Frederick Walton, do hereby declare the nature of the said Invention, and in what manner the same is to be performed, to be particularly described and ascertained in and by the following statement thereof, that is to say:—

This Invention has for its object improvements in the manufacture of floor 30 cloths and coverings and similar fabrics, and in pavements, and is applicable when employing in such manufactures a composition consisting of oxidized oil, india-rubber, or similar plastic and more or less elastic material combined with ground cork, sawdust, or similar material.

The following I find to be a very suitable composition:—

4 cwt. oxidized oil.
1½ „ „ resin.
½ „ „ kaurie gum.

Walton's Improvements in the Manufacture of Floor Cloths, &c.

Any color can be added, venetian red and ochre being mostly used. These materials are mixed in a steam-heated pan, and the cement so formed is in the first place cast into cakes, and afterwards it is combined with an equal weight of ground cork in a mixing machine. In case sawdust is used, a larger quantity to the same bulk of cement may conveniently be used. The mixing machine may consist of two rollers, one running quicker than the other, and the cakes of cement are, before being submitted to its action, heated by being placed on steam plates. Or a machine of the following construction may be employed:—The softened cakes of cement are put in a circular steam-heated casing, fitted with a coarse screw, which forces the cement through an aperture in the bottom of the casing, fitted with a moveable slide, so that the quantity of cement delivered per minute may be regulated as required. Below this cylinder is fixed another steam-heated cylinder containing a central shaft having radial arms fitted in such manner as to form a screw, and between such 15 arms are fixed on the side of the cylinder other arms to mix the materials, and also to cause the mixed material to travel forward and be delivered at the bottom of the cylinder. The ground cork and cement are admitted and in the proportions desired at the same end of the cylinder. The ground cork is fed in by means of a pair of rollers, which deliver more or less in proportion as 20 they are set closer or further apart. When employing sawdust in place of cork I prefer, if light colors are desired, to bleach it before it is used; short fibre may be similarly employed.

To produce a floor cloth or a fabric with a pattern upon it, I take a composition such as above stated, either uncolored, or colored with a suitable pigment, and spread it on a back of woven fabric. For this purpose I take the above cork or wood sawdust composition, and break it into small pieces like peas in a bark mill or similar cutting machine; it is then spread evenly by a gauge or gauges on a travelling cloth or blanket, which passes through a steam-heated chamber, and delivers it when softened into the mouth of a pair 30 of powerful rollers, which are heated by steam admitted to the interior of them; these rollers press the composition and roll it on a linen or jute fabric, which lays on the bottom roller. A steel doctor, held on by levers and weights, keeps the roller clean, and a woollen pad tightly screwed down and supplied with oil lubricates it, and prevents adhesion of the material rolled. As the fabric leaves the rollers the composition which overlaps the edge is cut off. 35 For this purpose the fabric is caused to pass over a bar with two blades fixed in it at a distance apart equal to the width of the fabric. The bar is able to slide endways in guides, so as to accommodate itself to the run of the fabric, and the blades are inclined at a considerable angle, so that they may cut freely

Walton's Improvements in the Manufacture of Floor Cloths, &c.

and cleanly. I then pass the fabric between rollers, conveniently of gun metal or cast iron, one of which has the pattern cut upon it, and thus press down the composition at the parts where it is desired that a color should appear differing from that of the composition spread on the fabric; or the same end may be attained, and perhaps more conveniently, by flat pressure, a pattern plate being employed pressed down on the fabric by hydraulic or other pressure. I then take a second fabric, and spread thereon composition colored according to the second color of the pattern, and with rollers or otherwise, as before, I press down the composition at the parts where a different color is required to that of the composition spread on, that is to say, the second embossing 10 roller is raised exactly in the parts in which the first roller is depressed or cut away, and vice versa. The projections on the pattern surface should be a good deal tapered, so that they may draw out of the composition with facility, and so that the two pressed sheets may go together readily and accurately. The two coated and embossed fabrics thus produced I place face to face, so 15 that the raised portions of the one enter the recesses in the other. The fabrics are made to adhere firmly the one to the other by pressing them together, the composition still being soft or being rendered soft by passing the fabrics between steam pipes or chests, arranged so as to form a chamber. The pressure is best applied by squeezing the fabric between flat plates in a 20 hydraulic press.

Lastly, by means of a splitting machine, I cut the two backs apart, leaving a portion of the composition on each. The splitting machine I employ consists of an endless band of steel sharpened at the edge; it is mounted on two pulleys, say 4 feet in diameter, and padded with wash leather, after the 25 manner of Perin's saws. The bearings of one of the pulleys are fitted with a slide and screw for stretching the band. A pair of rollers carry the floor cloth against the knife by an equable motion, and the floor cloth is thus evenly split. The band runs at a high speed, say 90 feet per second, and is steadied in brass guides. A piece of Turkey stone, balanced by weights and levers, bears very 30 slightly on the edge, and keeps it sharp, and pieces of doctor steel placed before the sharpener on the edge remove any dirt. A little oil is applied to the blade by a fixed pad to lubricate it. In this manner a pattern fabric is obtained which will wear quite down to the back before the pattern is obliterated. The process is more particularly applicable when the two colors 35 are distributed pretty equally over the fabric, but when one is greatly in preponderance a greater or less thickness of material should be allowed. If it be desired to obtain more than two colors in the pattern, it may be done by repeating the operation for each additional color required.

Walton's Improvements in the Manufacture of Floor Cloths, &c.

When it is desired to obtain an outline around the masses of the pattern, I, according to another part of my Invention, spread a fabric with composition of the ground color, and over this by a second spreading process I put a thin layer of composition of the outlining color, and then emboss by rollers or otherwise, as in the former case. The fabric with the second color upon it is applied, and the two are cut apart as before. It will be found that the act of embossing carries down the layer of the outlining composition into a vertical position around the edges of the pattern, so that when separating the two fabrics it is cut through and appears. The remainder of the outlining composition is buried and hidden.

In some cases, and according to another part of my Invention, I coat and emboss a fabric as before, and then fill in the recesses with composition of a different color in a soft state by a spreading operation, and scraping or doctoring off the excess of the soft material. This process is applicable more particularly to fine lines. I prefer to proceed as follows:—A metal plate or block having fine raised lines on its surface (this process being more especially applicable to the production of fine line patterns) is pressed into the material by hydraulic pressure, and after the sunken lines are produced, composition the same as that already described, dissolved with naphtha until of pasty consistence, is spread into the sunken lines by means of a steel doctor; it is then allowed to dry, and the surface cleaned off by pumice stone and water; or the surface may be finished by taking off a thin shaving with a cutting machine such as before described.

Or, according to another part of my Invention, the second composition may be simply spread or rolled in and an upper back fabric applied, the two back fabrics being then cut apart as before. In this case the composition should contain less naphtha than is used in the former case, and a second fabric is run in between the composition and the rollers; afterwards the cutting operation is performed as before.

In order to produce the smaller parts of the design where the larger parts of the pattern have been already produced, by preference, by one or other of the methods herein-before described, I, according to another part of my Invention, indent into the composition on the fabric the design to be added, and fill in the recesses with small pieces of suitably colored composition cut to the shapes required, and consolidate the whole by pressure. The indentation is best effected by means of plates with a raised pattern upon it forced on to the fabric by hydraulic pressure. To consolidate the fabric I prefer to employ hydraulic pressure and perfectly flat plates which are steam heated during the operation; rollers would disarrange the pattern. In some cases I fill in the recesses with powder made by

Walton's Improvements in the Manufacture of Floor Cloths, &c.

grinding composition of a suitable color, and consolidate the fabric by heat and pressure. The powder is made by grinding the cork or wood sawdust composition (the latter preferred) in a fine bark mill; the recesses are filled by a gauge and rollers, one following the other on a flat surface, on which the fabric is laid. The whole is passed through a steam chamber before being drawn into the hydraulic press for pressing and consolidating as before.

Another method which I employ according to my Invention, for producing similar pattern fabrics, is to take sheets of composition of various colors and cut or punch out pieces from them in the form of the pattern. The pieces punched out of a sheet of one color are then introduced into the corresponding holes in a sheet of another color; or pieces of suitable shape but otherwise produced may be employed; a back fabric is now cemented on, and the whole consolidated by pressure; if desired, the back fabric may be omitted. I proceed as follows:—The punching is done by a perforating machine, such as is used for metal, consisting of punches and dies arranged so as to punch, say, six 15 feet wide at one stroke, the fabric passing forward (to receive another punching) around rollers working at intervals. When the holes are all punched, corresponding pieces of another color are put in by hand labor; or a machine may be employed having two sets of punches; the first set makes the holes in the sheet of material, whilst this travels on step by step, and the second set of 20 punches in descending passes through fillets or narrow bands of material differently colored, and then by continuing to move on they carry the pieces cut out into the holes made in the sheet by the other set of punches, and there they leave them. The holes in the sheet being filled, a woven fabric, prepared as herein-after mentioned, is, if desired, applied on each side or on one side of the sheet; the whole passes forward into a hydraulic press, where it is pressed, say, 10 or 12 inches in width at each pressing; it moves forwards at each operation, being drawn by rollers. The cement I employ is the same material as the composition (without the cork or sawdust), and thinned with naphtha; this should be put on the cloth previously and allowed to dry before the cloth 30 is applied. If two back fabrics are applied the compound fabric is split, as already described.

In order to produce a floor cloth or fabric with a marbled pattern upon it, I, according to another part of my Invention, reduce composition of several different colors into fragments of irregular shapes. This is conveniently done by a process of very coarse grinding, as already described; the fragments are then mixed together and spread in an even layer between two cloths, and consolidated by passing between rollers, or otherwise by pressure, in the manner already set forth. I prefer to pass the two cloths, having the particles gauged

Walton's Improvements in the Manufacture of Floor Cloths, &c.

to an equal thickness between them, to a hydraulic press with flat plates; if rollers be used to apply the pressure, the particles fuse into one another to a greater or less extent; the two back fabrics may then be cut apart, or one or both of them may be stripped off and the surface cut smooth by the cutting machine, as desired.

A similar fabric may also, according to another part of my Invention, be produced by pressing these variously colored pieces into a circular block, and then cutting off sheets concentrically; the forming india-rubber into cylindrical blocks and cutting off sheets concentrically is a process well understood. I proceed with the floor cloth composition in a similar manner. I would remark that in every case it is not essential that the back fabric should remain attached to the composition, it may, if desired, be stripped off when the process of manufacture is complete, but (except for economy) I prefer to leave the back fabric attached.

In some cases, in order to obtain a marbled floor cloth or covering or similar fabric, I, according to another part of my Invention, lay several sheets of composition differently colored one over the other and roll them on to a mandril, and then from the roll so obtained I obtain a sheet by spiral cutting. In making the roll I employ sheets of composition which are very irregular in their thickness, or else I use sheets of regular thickness and roll them upon an irregular mandril, without this a suitable variety of color would not be obtained.

The cut sheet may be cemented on to a back fabric if desired. The following is the method I prefer:—Sheets of various colors are rolled on an excentric roller, and when sufficiently large the roll is warmed, placed in a press (a hydraulic press is preferred), and pressed into a solid roll; the roll is then advanced by gradual movement against a knife by a machine such as is used for cutting india-rubber, and an endless sheet of marbled material is produced; a back fabric is cemented on in rollers with cement as previously described.

In some cases, in order to give to floor cloths and coverings and similar fabrics, the face of which is composed of a plastic or semi-plastic composition, an appearance resembling Brussels carpeting, I, according to another part of my Invention, indent its surface with shallow grooves at short distances apart and parallel the one to the other, or there may be two sets of grooves crossing each other, the pattern is produced by engraved embossing rollers of gun metal, which are used cold afterwards. I print a pattern on to the surface so prepared as heretofore practised in printing floor cloths. The grooves on the surfaces will be found to break up the masses of color sufficiently to give the effect desired.

The several processes which I have described may be applied to produce

Walton's Improvements in the Manufacture of Floor Cloths, &c.

slabs of composition suitable for use as pavement, and in making such slabs the use of back cloths may sometimes be dispensed with, when if the composition were thin enough for floor cloth they would be necessary.

In witness whereof, I, the said Frederick Walton, have hereunto set my hand and seal, this Fifteenth day of June, in the year of our Lord One thousand eight hundred and sixty-four.

FRED^x. WALTON. (L.S.)

LONDON:

Printed by GEORGE EDWARD EYRE and WILLIAM SPOTTISWOODE,
Printers to the Queen's most Excellent Majesty. 1864.

Walton's Improvements in the Manufacture of Floorcloth.

cylinders is a table capable of being raised and lowered by levers. The floor-cloth is caused to pass slowly over the tables whilst the toothed cylinders revolve rapidly, say at a surface speed of at least 500 feet per minute, in contact with it; these rollers also have a short sideways motion given to them in order to prevent the production of longitudinal marks on the floorcloth. 5 In order that the card teeth may not be injured by the passing of floorcloth having in it ragged holes with projecting edges or in any similar manner a bar is employed; it is laid across the material so as to be caught and moved by any such projections, and thus a bell is rung giving notice to the workman, who by a hand lever lowers the table of the machine, or the lowering the table 10 or the stopping of the machine may be rendered self-acting. The cutting cylinders are arranged to be adjusted up or down by screws to regulate the amount of pressure on the surface of the floorcloth. In order to sharpen the card teeth when necessary I mount in bearings in the machine a grinding roller, which is made to act on the back of the card teeth whilst the cylinder 15 revolves. By the means above described a smooth velvety surface may be given to the floorcloth.

In some cases I employ cylinders as above described, but with bands of teeth upon them, and without any endway movement, so as to cut grooves in the surface of the floorcloth, which grooves may be filled with color. As the surface 20 is rendered somewhat porous and absorbent by this process I coat it with stearine, paraffine, varnish, or similar non-absorbent materials, and these may be laid on in a hot and semi-fluid state, or when dissolved in naphtha or spirits by means of a knife or gauge.

LONDON:

Printed by GEORGE EDWARD EYRE and WILLIAM SPOTTISWOODE,
Printers to the Queen's most Excellent Majesty. 1866.



A.D. 1865, 15th DECEMBER. N° 3252.

Manufacture of Floorcloth.

(This Invention received Provisional Protection only.)

PROVISIONAL SPECIFICATION left by Frederick Walton at the Office of the Commissioners of Patents, with his Petition, on the 15th December 1865.

I, FREDERICK WALTON, of Linoleum Works, Staines, in the County of Middlesex, do hereby declare the nature of the said Invention for "IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF FLOORCLOTH, AND IN APPARATUS EMPLOYED THEREIN," to be as follows:—

This Invention has for its object improvements in the manufacture of floor-cloth, and in apparatus employed therein. In the manufacture of floorcloth 10 from oxidized oil, india-rubber, or similar materials mixed with cork or saw-dust or such like substance, it is found that after the composition has passed the rollers the surface of the rolled sheet springs up again, thus becoming uneven, so as to appear unfinished, and it then is difficult to print upon. It has before been proposed to remove these irregularities, and to finish the 15 surface by grinding it with pumice-stone, or in some similar manner. Now according to my Invention I employ cylinders covered with points and caused to revolve at a high speed in contact with the surface it is desired to finish. I prefer to use two cylinders covered with cards such as are used for carding fibres; the cards on the one cylinder are coarse, and this cylinder is used first 20 for removing the principal irregularities, whilst the cards on the other cylinder are finer, as they are intended to finish the surface. Under each of the

UNITED STATES PATENT OFFICE

2,072,687

MANUFACTURE OF PLASTIC MATERIAL

Thomas Robinson, Smithtown, N. Y., assignor to Lancaster Presses, Inc., New York, N. Y., a corporation of New York

No Drawing. Application January 29, 1936, Serial No. 61,319

10 Claims.

(Cl. 106—31)

This invention relates to fibrous compositions which, as prepared, are in plastic condition and become hard on setting, and is concerned more particularly with a novel composition of the type described which contains fibrous material derived from the disintegration of paper stock and a bituminous binder. The new material has physical characteristics such that it may be used to great advantage in the production of numerous articles, such as roofing elements in the form of shingles, tiles, etc., containers, battery boxes, and the like, by extruding, molding, pressing, and similar operations, and the new product can be produced rapidly and at low cost by a novel method which also forms part of the invention.

The production of plastic fibrous compositions consisting of a disintegrated paper stock, and a binding agent has heretofore been proposed, and processes for the manufacture of such compositions have been patented, but these prior processes have not proved entirely satisfactory for various reasons. In some cases, the product has had physical characteristics which limit its use, and which appear to be the result of incomplete disintegration of the paper stock to ultimate or individual fibres, or of non-uniform distribution of the fibres through the binding medium, while in other cases, the process suggested is expensive both with respect to the actual manufacturing operations, and to the materials employed.

An example of a prior process for the production of plastic fibrous compositions of the type referred to is disclosed in Woodley Patent No. 1,156,122, and according to the process of that patent, a hard asphalt, such as gilsonite granulate, or the like, is added to a suitable residuum oil, and the mixture is heated to reduce the asphalt to liquid condition. The fibrous material, such as waste paper in moist or wet condition, is then added to the oil-asphalt mixture, and the material worked in a kneading or mixing machine. In these operations, the water does not combine to any material extent with the gummy binder. Upon completion of the kneading and mixing, the mass is heated to drive off the greater part of the water and it is then subjected to extrusion and finally shaped to proper form. The Woodley process as described in the patent thus involves the use of expensive hard asphalts, and in addition, the use of a kneading or mixing machine for the production of the plastic does not result in disintegration of the paper stock to elementary fibre form, except pos-

sibly when carried on for a long period of time and with an excessive amount of moisture.

The present invention is, accordingly, directed to the provision of a novel plastic fibrous composition similar in some respects to that disclosed in my copending application Serial No. 54,714 filed December 16, 1935 and produced from waste paper stock, the new composition being superior to those heretofore manufactured in that it has better physical characteristics and involves the use of cheaper ingredients. According to the invention, I carry on the disintegration of the paper stock in an internal mixer which acts with a rolling, rubbing, and shearing action, and I introduce into the mixer water, a bituminous binder, such as asphalt, and emulsifying agents in such amounts that during the operation of the apparatus, the asphalt becomes fluid, and the water and asphalt combine to form an inverted emulsion, that is, one in which the water is the dispersed phase, and the asphalt is the continuous phase. The emulsion so produced has great tenacity and subjects the paper to high hydraulic shear, so that, as the operation of the apparatus continues, the emulsion acts in cooperation with the operating elements of the machine to pull the paper stock apart and separate the individual fibres or small fibre bundles from one another, the moist fibres being then substantially uniformly and homogeneously distributed through the emulsion. The product thus formed is suitable for use without further treatment for numerous purposes, as for example, for the production of articles formed by pressing operations. For other articles, particularly those which are formed by extrusion, it is desirable to add a further quantity of the asphaltic material, and this is preferably added to the charge in the mixing apparatus before the batch is discharged.

The apparatus which I have found suitable for the production of the new material is that known commercially as the Banbury mixer, and this mixer includes cylindrical chambers or troughs in which the working elements operate. These elements are mounted as arms on a pair of shafts, and each element has a leading edge which lies at such an angle to the walls of the chambers or troughs that the material is forced against and rubbed and smeared along the walls by the moving elements. Also, the material undergoes treatment is subjected in the mixer to impact and rolling actions, and as a result of the several operations performed on the ingredients of the charge, heat is developed sufficient to soft-

ten the asphalt, the emulsion referred to is produced, and the disintegration of the paper stock and the thorough distribution of the fibres through the binding medium take place.

As a specific example of the production of the new material, the following may be given. About 220 pounds of shredded waste paper is fed into the mixing chambers together with a relatively small quantity of water, such as 110 pounds. Small amounts of substances, such as lime, which promote the formation of and stabilize inverted asphalt emulsions, that is, emulsions in which the water is in the internal phase and asphalt is in the external phase, are then added, together with suitable amounts of soap forming materials, such as rosin, for example, about 15 pounds of rosin and 5 pounds of lime being required for 220 pounds of paper. This mixture is treated for a few minutes in the Banbury mixer to effect a preliminary disintegration of the paper, and when the paper has been thoroughly softened and defibred to a substantial degree, asphalt is introduced into the mixing chambers. The asphalt that may be employed is a hard oxidized asphalt of about 220° F. melt point, and it is introduced either in solid or fluid condition and in an amount approximately equal to the weight of the paper.

The mixing operation is then continued, pressure being maintained in the mixing chambers so that although the temperature therein may rise to about 220° F. so that the asphalt becomes soft and fluent, only a part of the water is driven off. During this further mixing operation carried on in the presence of the asphalt, the inverted emulsion is produced, and the hydraulic shear effect of the tenacious emulsion together with the mechanical action of the mixing elements causes the paper stock to be thoroughly disintegrated in a short time to the form substantially of elementary fibres thoroughly coated with and distributed through the emulsion.

When the mixing and disintegrating operations have been carried on to the point where substantially complete disintegration of the fibrous material has been attained, the plastic composition may be discharged from the mixer, and is then ready for use in the production of certain articles, such as paving blocks, which are shaped merely by pressing operations. If the material is to be used in the production of articles formed by extrusion, such as roofing elements and the like, it is desirable to add a further quantity of asphalt to the mass and continue the mixing operation until the additional asphalt has been thoroughly mingled with the charge. For roofing materials, the additional quantity of asphalt so added to a batch, as above described, may be about 220 pounds.

Upon removal of the plastic mass from the mixer, the asphalt and water remain combined in the form of the inverted emulsion previously referred to, and the fibres are moist, soft, and pliable. Preferably, water is present in the composition until after the completion of the shaping operations, and its presence is particularly desirable when the composition is to be shaped by extrusion. As soon as the shaping operations are completed, the water is driven off as rapidly as possible, and the composition thereupon becomes hard and relatively stiff. With the removal of the water, the fibres lose their pliability and softness and become stiff, retaining without strain the shape to which they have been conformed.

In this drying of the fibres, they contract, and

this increases the interfacing thereof with the result that rigidity is imparted to the product and the tendency to plastic flow is practically eliminated.

If water were not used in making the new product, the fibres in the material as produced would be dry, and would have a rigidity such as to cause them to be subjected to strain in the forming operations. As a result, the formed material would have an inherent weakness and would tend to become deformed when subjected to a temperature sufficient to soften the binding agent. The presence of the water thus not only conditions the fibres so that they may be readily worked, but in addition, its combination with the asphalt with the formation of the inverted emulsion, makes possible a better disintegration of the waste paper stock. The production of the emulsion has the further advantage that the fibres become thoroughly coated by it, and they are similarly coated by the binding agent when the emulsion is broken down by the driving off of the water.

The use of the promoting and stabilizing agents, such as lime and the soap-forming materials, such as rosin, in the production of the new composition affords several advantages. These agents and materials combine to form a soap, and this soap assists in the production of the water-in-asphalt emulsion. In addition, the soap improves the waterproof qualities of the finished product and lessens its tendency to soften under heat.

The new composition may have varying physical characteristics, depending on the proportions of fibrous material and binding medium employed, and on the melt point of the binding medium used. In all forms, the material has a low thermal-conductivity and a low susceptibility to temperature changes, and it is non-absorbent and fire-resistant. It can be made rigid without being brittle, so that it can be nailed, cut, or sawn without difficulty, and it has practically no tendency to flow when subjected to a temperature in excess of the melt point of the binding material, as is shown by the fact that a single of the new composition, supported at one end only is not elongated to any considerable extent by its own weight when exposed to such a temperature.

For most purposes, the new composition may contain an amount of the binding medium varying from about 50 percent to about 10 percent of the weight of the hardened composition, and an amount of fibrous material varying from about 30 percent to about 50 percent of the weight referred to. The later employed in making the composition is ordinarily about equal in weight to the binding medium present at the beginning of the production of the inverted emulsion, and although some water is driven off in that operation, enough remains to maintain the emulsion until the forming operations are completed.

The method of producing the new material by the use of a Banbury mixer permits production at a low cost, since the mixing operation is of short duration and, therefore, at a high output rate. Also, the cost of the product is low because a relatively inexpensive asphalt may be employed, and it is not necessary either to heat the asphalt or to employ solvents to reduce its viscosity before it is introduced into the mixer.

A further advantage afforded by the new method is that during the final disintegration of the paper stock to elementary fibre form, the

viscosity of the binding medium and continuing the disintegrating operation to cause the additional quantity of binding medium to be thoroughly mixed with said emulsion.

10. A composition of matter which comprises a polyvalent alkaline material combined with a stabilized inverted emulsion in which the emulsion is formed by a polyvalent alkaline material combined with a humectant, water, and a soap or humectant, the emulsion being interlaced and coated and bound together by said emulsion.

TEOMAS ROBINSON.

THOMAS ROBINSON.

2.072.687

2,072,887

fibres are separated from one another largely by a wiping action carried on by the working elements of the Banbury mixer and by the hydraulic shear effect of the emulsion. As the fibres are thus pulled apart mechanically and the tenacious emulsion fibrillae tend to be produced thereon and in the final product, these fibrillae are interlaced and coated and bound together by said emulsion, and a lime-resin soap distributed throughout said emulsion, said binding medium, fibrous material, and soap being present in about the proportions of from twenty-two to forty-four parts, twenty-two parts, and two parts, respectively.

duced thereon, and in the final product, these filar-like interface and impart rigidity and strength to the material. Because of this characteristic of the fibres in the new composition produced by the method described, the composition is superior to prior compositions which are made under such conditions that the fibres have little or no fibrillae.

1. A composition of matter which comprises a bituminous binding medium and water combined to form an emulsion in which the binding medium is in the continuous phase and the water is in the disperse phase, a substance effective to stabilize said emulsion distributed therethrough, and a paper stock distinguished from an emulsion of uniformly and homogeneously distributed substantially uniformly and homogeneously through said emulsion said fibres being interlaced and coarsely coated thereby.

equally through said emulsion and control material.

7. A method of making a composition of matter which comprises introducing paper stock, water, and a small quantity of lime and rosin into a mixing chamber, subjecting the materials in said chamber to rolling, rubbing, and smearing actions to effect disintegration of said stock

2. A composition of matter which comprises a bituminous binding medium and water combined to form an emulsion in which the binding medium is in the continuous phase and the water

medium is in the continuous phase and the water is in the dispersed phase, paper stock disintegrated to the form substantially of individual fibers distributed substantially uniformly and medium into said mixing chamber, continuing actions to erect disintegration of said stock and to cause the lime and rosin to combine to form a soap, introducing a bituminous binding medium into said mixing chamber, continuing

35 IDIES UNDISRUPTED SUBSTANTIVELY. WATER-RESISTANT MEDIUM INTO SEAL AIRWAYS. COATING, said operations on the contents of said chamber to cause the water and binding medium to combine into an emulsion in which the binding me-

40 throughout said emulsion in a small amount re-
40 dium is in the continuous phase and the water
40 a soap-forming substance combined to form a
40 water-insoluble soap, said soap being present
40 is in the disperse phase, and to effect disin-
40 tegration of said stock in the presence of said

3. A composition of matter which comprises a bituminous binding medium and water combined homogeneously through said emulsion and coated fibres distributed substantially uniformly and emulsion to the form substantially of individual

to form an emulsion in which the binding medium 45 is in the continuous phase and the water is in the disperse phase, paper stock disintegrated to the form substantially of individual fibres dis- thereby, subsequently introducing a further quan- tity of binding medium into said mixing cham- ber, and continuing said operations to cause said further quantity of binding medium to be

the form substantially of individual fibres uniformly and homogeneously through said emulsion, said fibres being interlaced and coated and bound together so as to form a continuous mass of matting.

by said emulsion, and a lime-rosin soap distributed throughout said emulsion and present in a small amount relative to the weight of the dried mass a bituminous binding medium and

55 4. A composition of matter which comprises a bituminous binding medium and water combined with a water-soluble binder, the binder being a substance which promotes the formation of and stabilizes emulsions of water in the binding medium, and continuing the disintegrating operation.

to form an emulsion in which the binding medium is in the continuous phase and the water is in the dispersed phase, paper stock disintegrated to the form of individual fibers is added to the form of three distributed sub-

60 grated to the form substantially of individual fibres distributed substantially uniformly and homogeneously through said emulsion, said fibres being interlaced and coated and bound together

being interfaced and coated and bound together. 9. A method of making a composition of matter which comprises disintegrating paper stock by said emulsion, and a lime-rosin soap distributed throughout said emulsion and present in an amount not substantially greater than 10 per cent of the total mass of the composition, the composition being a bituminous binding medium and

5. A composition of matter which comprises a percent of the weight of the binding medium, bituminous binding medium and water combined bitumens, stabilizer emulsions of water in the binding medium, continuing the disintegrating operation to

70 to form an emulsion in which the binding medium
is in the continuous phase and the water is in
the disperse phase, paper stock disintegrated to

produce an emulsion in which the water is in
the internal phase and the binding medium is in
the continuous phase, and to reduce the paper

70 to form an emulsion in which the binding medium
is in the continuous phase and the water is in
the disperse phase, paper stock disintegrated to

the form substantially of individual fibres distributed substantially uniformly and homogeneously through said emulsion, said fibres being stock to the form of fibres distributed substantially uniformly and homogeneously through said emulsion and thereafter adding a further quan-

52

ANEXO 4

PRINCIPALES PATENTES RELACIONADAS CON LOS PLÁSTICOS SEMI-SINTÉTICOS



A.D. 1843 N° 9952.

Preparing Caoutchouc in Combination with other Substances.

HANCOCK'S SPECIFICATION.

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME, I, THOMAS HANCOCK, of Goswell Mews, Goswell Road, in the County of Middlesex, Waterproof Cloth Manufacturer, send greeting.

WHEREAS Her present Majesty Queen Victoria, by Her Letters Patent under the Great Seal of the United Kingdom of Great Britain and Ireland, bearing date at Westminster, the Twenty-first day of November now last past, did give and grant unto me, the said Thomas Hancock, Her especial licence, full power, sole privilege, and authority that I, the said Thomas Hancock, my executors, administrators, and assigns, or such others as I, the said Thomas Hancock, my executors, administrators, or assigns, should at any time agree with, and no others, from time to time and at all times thereafter during the term of years therein expressed, should and lawfully might make, use, exercise, and vend, within England, Wales, and the Town of Berwick-upon-Tweed, my Invention of "AN IMPROVEMENT OR IMPROVEMENTS IN THE PREPARATION OR MANUFACTURE OF CAOUTCHOUC IN COMBINATION WITH OTHER SUBSTANCES, WHICH PREPARATION OR MANUFACTURE IS SUITABLE FOR RENDERING LEATHER, CLOTH, AND OTHER FABRICS WATERPROOF, AND TO VARIOUS OTHER

A.D. 1843.—N° 9952.

Hancock's Impts. in Preparing Caoutchouc Combined with other Substances.

PURPOSES FOR WHICH CAOUTCHOUC IS EMPLOYED," in which said Letters Patent there is contained a proviso obliging me, the said Thomas Hancock, by an instrument in writing under my hand and seal, particularly to describe and ascertain the nature of my said Invention, and in what manner the same is to be performed, and to cause the same to be enrolled in Her said Majesty's High Court of Chancery, within six calendar months next and immediately after the date of the said Letters Patent, as in and by the same reference being thereunto had will more fully appear.

NOW KNOW YE, that in compliance with the said proviso I, the said Thomas Hancock, do hereby declare that the nature of my said Invention, and the manner in which the same is to be performed, is particularly described and ascertained as follows (that is to say):—

The nature of my improvement or improvements in the preparation or manufacture of caoutchouc in combination with other substances consists in diminishing or obviating their clammy adhesiveness, and also in diminishing or entirely preventing their tendency to stiffen and harden by cold, and to become softened or decomposed by heat, grease, and oil. I will first describe the means by which I correct, obviate, or lessen the clammy adhesiveness of caoutchouc, and caoutchouc in combination with other substances; and I would first premise that as the essential oils employed in softening and dissolving caoutchouc are ultimately almost entirely evaporated, I wish to be understood, when speaking of proportions, that the dry materials are meant; more or less solvent may be used, according as it may be convenient, to employ the combination in a stiff and plastic state, or diluted in any degree down to the consistence of painters varnish. I take ten pounds of caoutchouc, and pass it two or three times between iron rollers until a roughly uniform sheet is obtained. I then take twenty pounds of silicate of magnesia (sometimes called Venetian or French chalk and talc) and reduce it to a fine powder, and I continue rolling the sheet, sifting the silicate upon it as it passes through or between the rollers, and I carry on this operation until the whole is well mixed in; I then work up the mass into a state of uniform consistence by means of the machine or apparatus commonly employed in making what is

Hancock's Impts. in Preparing Caoutchouc Combined with other Substances.

called manufactured caoutchouc, which machine is fully described in the Specification of a Patent granted to me on the Eighteenth day of April, One thousand eight hundred and thirty-seven. If the mass is intended for cutting into sheets or other forms I press it in moulds, and cut it up in the manner commonly practised and well known to persons acquainted with such manufactures. When I require this combination in the form of large sheets, and they are not required of very fine quality, I pass it between rollers, beginning with them rather wide apart, and gradually closing them each time of passing through, until they produce the thickness I want. The rollers may be used cold, or heated to about 80° Fahrenheit. When it is required to spread the combination on cloth either for the purpose of rendering a previous coating of caoutchouc unadhesive, or upon the surface of the cloth itself, I proceed to soften the combination by the application of a small quantity of solvent, so as to make it of the consistence of dough or putty, in the manner set forth in the before-mentioned Specification of a Patent granted to me in One thousand eight hundred and thirty-seven in respect to caoutchouc, and I spread it also in the manner and by a spreading machine similar to the one therein described. If very thin sheets or films are required, I spread the combination on cloth, previously saturated with size, and proceed with this operation in the same manner as is set forth with respect to caoutchouc sheets under a Patent granted to me bearing date the twenty-third day of January, One thousand eight hundred and thirty-eight. The combination in this state, if not of too soft a consistence, may be spread by means of iron rollers into sheets, either alone or upon cloth, so as to remain permanently attached to the same, or upon sized cloth to be afterwards stripped off; the surface of the iron in contact with the sheet should be kept wet, to lessen or prevent adhesion. Instead of a smooth even face, I sometimes obtain impressions on the surface by pressure between plates previously engraved of the desired pattern, or, by means of rollers, by engraving one or both so as to produce the required graining or device; these plates or rollers may be used cold, or, if the consistence of the combination is hard and stiff, they may be heated to any required degree. If a dead or dull 35 matted appearance is required, I pass woollen cloth or other suitable

Hancock's Impts. in Preparing Caoutchouc Combined with other Substances.

fabric through or between the rollers in contact with the coated surface of the cloth or sheet, and afterwards strip off the fabric, which should be previously sized as before stated. By these and similar means I frequently give to sheets of the combination, or to fabrics coated with it, a very close resemblance to a variety of woven and other manufactures, some of which may be used as substitutes for the article imitated. For coarse and cheap articles a proportion of washed lime or fuller's earth dried and sifted very fine may be mixed with the silicate, and the quantity of the latter proportionably reduced. I sometimes make the exterior of an article of a combination that will be 10 unadhesive and of fine materials, and the interior with a combination containing either more caoutchouc, or more of the lime or fuller's earth, as the case may require. The combinations herein-before described will be of a light drab colour, or of a darker shade according to the proportion of the silicate; but if required of other colours, I mix 15 with the silicate any suitable pigment commonly used for such purposes. If patterns are required to be printed on these manufactures, I mix the colour with a thin solution of caoutchouc, as mentioned in the Specification of my Patent of the Twenty-third day of January, One thousand eight hundred and thirty-eight. When a dark colour is not objection- 20 able, I employ asphalt, instead of or combined with the silicate. The combination of asphalt with caoutchouc may be effected in the dry state by reducing the asphalt to a fine powder, and treating it in the same manner as before stated in respect to the silicate. Plumbago may also be introduced when the colour is dark. I find that from six to 25 seven pounds of asphalt, according to its quality, to eight pounds of caoutchouc answers the purpose; if silicate also is used, the quantity of asphalt should be proportionably less. When this combination is required for spreading on cloth or for thin sheets, I soften it and treat it in the same manner as before described for the silicate; if it is wished, 30 more asphalt or silicate may be added during this operation. Newly the same results are obtained by dissolving the asphalt in coal naphtha, and employing such solution instead of naphtha or other solvent in softening the caoutchouc to bring it to a suitable consistence for the spreading machine; and if silicate is employed with the asphalt, it 35

Hancock's Impts. in Preparing Caoutchouc Combined with other Substances.

may be sifted in as directed in respect of colouring matters in the Specification before referred to of One thousand eight hundred and thirty-seven. Raised patterns may also be produced on the surface by the means before described. These combinations may be manufactured into sheets and various other articles, or applied generally to caoutchouc and caoutchouc manufactures where it is desirable to obviate the clammy adhesiveness of the surface; and I apply them for the purpose of rendering cloth more or less waterproof by means of the spreading machine before alluded to, and to other purposes by means of a spatula or other convenient instrument, and in a more diluted state, in the manner of painting or varnishing with a common brush. Of course the different proportions may be varied according to the purposes to which the combinations are to be applied. It may be necessary here to observe, that all the substances employed in the before-mentioned combinations have a tendency to weaken more or less the elastic properties of caoutchouc, and in particular the proportion of silicate of magnesia may be increased until the caoutchouc is nearly deprived of those properties. Any person practically acquainted with caoutchouc manufactures will be able from the descriptions already given to obtain the proper consistence and quality, and to adapt the combinations to the various purposes for which they may be required. It is well known that caoutchouc stiffens and becomes hard when exposed to a cold temperature, and that it is liable to become soft and decomposed by heat and exposure to the atmosphere, and by contact with oil or grease, that it is easily acted upon by solvents, and its elastic properties weakened by the means usually employed for its manufacture. I diminish or obviate these effects by intimately blending sulphur with the caoutchouc during the process of its manufacture or preparation, and then treating the combination in the manner hereafter described. Sulphur may be blended with caoutchouc in various ways, but the following I find to answer the desired purpose:—I melt in an iron vessel a quantity of sulphur at a temperature ranging from about 240° to 250° Fahrenheit, and immerse in it the caoutchouc previously rolled into rough sheets, or cut to any convenient form or size, and allow it to remain until the sulphur has penetrated quite through the caoutchouc, which may

Hancock's Impts. in Preparing Caoutchouc Combined with other Substances.

be ascertained by cutting a portion of it asunder with a wet knife; if the operation is complete, the colour of the caoutchouc will be changed throughout to a yellowish tint; if there is only a margin of yellow around the cut part, the operation must be continued longer until the colour of the whole is changed, the sulphur adhering to the surface being scraped off, the caoutchouc will then have taken up a quantity of sulphur from one sixth to one tenth of its weight. With caoutchouc thus prepared I proceed with the further manufacture of it into the consistence of dough or putty, or make solutions of it and spread it on cloth or into sheets in the manner already stated or referred to. Sulphur may also be blended with caoutchouc by reducing the former to a fine powder, and mixing it mechanically in the manner and by the means before mentioned; for silicate of magnesia, sulphur may also be blended with the surface of some articles, such as sheet caoutchouc, by heating the latter to about 200°, and sifting and rubbing flowers of sulphur on it. Instead of the preceding, I sometimes blend sulphur with caoutchouc by means of a solvent. In that case I saturate the solvent I mean to employ with as much sulphur as it will take up by boiling, and employ as much of this saturated solvent as will, after evaporation, leave the requisite proportion of sulphur before indicated blended with the caoutchouc. When this saturated solvent is allowed to cool, any excess of sulphur will fall down in crystals; if, therefore, for any purpose it is wished to employ a larger proportion of sulphur, it must be kept hot. I prefer in this case to use oil of turpentine as the solvent. Either of the foregoing or any other convenient mode may be adopted for blending the sulphur and caoutchouc together, care being taken to ensure as much as possible a uniform mixture. The silicate of magnesia, and the other substances mentioned in the first part of this Specification, may, if wished, be mixed with the combination of sulphur and caoutchouc in such proportions as may be necessary to obviate or correct the clammy adhesiveness before mentioned; but I wish it to be clearly understood that the combination of the silicate of magnesia with caoutchouc has the effect in all cases of lessening its elastic properties in proportion to the quantity of silicate employed. This combination of sulphur and caoutchouc, and of sulphur

Hancock's Inpts. in Preparing Caoutchouc Combined with other Substances.

and caoutchouc mixed with the silicate of magnesia and the other substances before mentioned, may be applied to various purposes in the manner herein-before stated or referred to, and introduced by similar or other convenient means into caoutchouc manufactures. Having described the methods by which I blend sulphur with caoutchouc, and the manner in which I apply the same to various purposes, I would here observe, that the combination is still as soluble as before, and has not yet undergone the change or modification by which the improvement or improvements contemplated in this portion of my Invention are carried out. When caoutchouc alone is to be operated upon, I find that the desired effect, which for brevity sake I will hereafter call the change, may be produced by immersing the caoutchouc in melted sulphur, as herein-before mentioned; I then raise the temperature to 300°, or from 300° to 370°, and continuing it so immersed for a longer or shorter period according to the thickness or bulk of the caoutchouc, or the extent to which the change is to be carried; for instance, if sheet caoutchouc one sixteenth of an inch thick is continued in sulphur at 350° to 370° from ten to fifteen minutes, the change before alluded to is produced; or, instead of so high a temperature, the sulphur is raised only from 310 to 320, and the caoutchouc immersed in it from fifty to sixty minutes, the result will be much the same, and if continued for two hours at the same temperature the effect will be proportionably increased, and if continued longer the caoutchouc becomes of a darker colour, and nearly loses its property of stretching, and if carried still farther turns nearly black, and has something the appearance of horn, and may be pared with a knife similarly to that substance. By the effect of this high temperature such a change in or modification of the properties of the caoutchouc and most of its combinations will be produced, that the elastic force or property of manufactured caoutchouc to recover its form after being extended is greatly increased, and it will, after being so treated, also resist to a considerable extent the action of heat, oil, and grease, as well as the effect of cold, and be more capable of resisting the menstrua by which caoutchouc is commonly dissolved. I would here observe, that the temperature and the time which have been stated produce a degree of change suitable

Hancock's Inpts. in Preparing Caoutchouc Combined with other Substances

for many purposes, but may be varied discretionally; and I would here make this general remark, that the higher the temperature the shorter is the time required; and, on the contrary, a lower temperature requires a longer time. And I would here observe, that the proportion of sulphur is to a certain extent increased by continued immersion, and the time and temperature just indicated is equally applicable to the combinations of caoutchouc and sulphur with the silicate of magnesia and other substances mentioned in the first part of this my Specification. The sulphur which adheres to the surface may easily be removed by friction or scraping. I employ this mode of operating in preference generally, where practicable, particularly for articles made of manufactured caoutchouc, such as sheets and thread for elastic manufactures, whether made from manufactured caoutchouc or of the raw material as imported. When the combination is spread upon cloth or attached to other substances capable of enduring the necessary temperature, I pass such articles over plates or cylinders heated sufficiently to effect the change; if the side on which the combination of caoutchouc and sulphur is spread is brought into contact with the heated surface of the plate or cylinder, the temperature and the time in contact formerly indicated in respect of melted sulphur will answer the purpose; and this is the mode I prefer in cases where substances, such as leather, coated with the combination will not so well endure a high temperature; but when the combination is spread on cloth or other substance which is to be brought into contact with the heated surface, the temperature will require to be raised, or the article longer exposed to it, according to the extent to which the heat is impeded by the thickness or quality of the intervening substance, which may be easily ascertained by testing small pieces as a guide. In some cases, such as for the strapping on the seams of garments, it may be useful to employ hot irons to effect the change. Another mode of submitting the articles to the necessary temperature is by means of a stove heated to the required degree, which degree and the proper period for the article to remain in it must, as before stated, depend on the nature of the case; if it is sheet caoutchouc or thread, or any similar article, the time and temperature before indicated will answer according to the extent to which the change is to be carried, or

Hancock's Impts. in Preparing Caoutchouc Combined with other Substances.

the size or bulk of the article to be operated on. If the article is partly composed of cloth coated on one side, as, for instance, a single texture of calico rendered waterproof by a very thin coating of the combination, a temperature of from 290 to 300 will be sufficient, and the period for remaining in or passing through the stove from one and a half to two minutes. If a thicker coat of the combination is laid on the calico, a somewhat longer time must be given; and so in respect of a union of two plies of cloth, the time and temperature must be regulated according to the thickness of the textures and the interposed coating of the combination. When a greater number of plies of cloth are required to be united, as in the manufacture of artificial leather for straps, carriages, hose pipe, and the like, I proceed as in the case just mentioned; but if from the thickness of the cloth or the number of plies required I conceive the heat will not readily or sufficiently penetrate the mass, I unite two folds of the cloth first, and pass them through the stove until the change is effected; I then unite another fold to the former, and pass it again through the stove, and so proceed until the required number of folds are united; and, if required, I lastly coat the surfaces in the above manner, and finish by again submitting the whole to the stove.

Another mode of obtaining the temperature for effecting the change is by immersing the articles in water or steam under pressure raised to the required temperature. I find that a very small quantity of boiled linseed oil, stearine, or spermaceti introduced with the sulphur communicates an agreeable smoothness to the surface. I would here also remark, that when surfaces are to be united, the union should be effected before the change takes place. When the combination is required for purposes where it could not be conveniently used of the consistence of dough, such as for saturating cloth, felt, or other similar purposes, or for coating uneven surfaces, I dilute it with solvent to any required consistence, and apply it with a brush or other convenient means, and afterwards submit the articles to the influence of heat in the manner already described, or by any other that may be convenient. The sulphur may, if required, be more or less discharged from the caoutchouc after it has undergone the change by submitting it to the known solvents of sulphur, of which I prefer a solution of the sulphate of soda

Hancock's Impts. in Preparing Caoutchouc Combined with other Substances.

HANCOCK'S MEMORANDUM OF ALTERATION.

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME, I, THOMAS HANCOCK, late of Goswell Mews, but now of Stoke Newington, in the County of Middlesex, Esquire, send greeting.

WHEREAS Her most Excellent Majesty Queen Victoria, by Her Letters Patent under the Great Seal of the United Kingdom of Great Britain and Ireland, bearing date at Westminster the Twenty-first day of November, in the seventh year of Her reign, did, for Herself, Her heirs and successors, give and grant unto me, the said Thomas Hancock, my executors, administrators, and assigns, Her especial licence, full power, sole privilege, and authority that I, the said Thomas Hancock, my executors, administrators, or assigns, or such others as I, my executors, administrators, or assigns, should at any time agree with, and no others, from time to time and at all times thereafter during the term of years therein expressed, should and lawfully might make, use, exercise, and vend, within that part of the said United Kingdom called England, the dominion of Wales, and town of Berwick-upon-Tweed, my Invention of "AN IMPROVEMENT OR IMPROVEMENTS IN THE PREPARATION OR MANUFACTURE OF CAOUTCHOUC, IN COMBINATION WITH OTHER SUBSTANCES, WHICH PREPARATION OR MANUFACTURE IS SUITABLE FOR RENDERING LEATHER, CLOTH, AND OTHER FABRICS WATER-PROOF, AND TO VARIOUS OTHER PURPOSES FOR WHICH CAOUTCHOUC IS EMPLOYED." And whereas I, in pursuance of a proviso in the said in part recited Letters Patent contained, did cause a particular description of the nature of my said Invention, and in what manner the same is to be performed, by an instrument in writing under my hand and seal, to be enrolled in Her said Majesty's High Court of Chancery on the Twenty-first day of May, in the year of our Lord One thousand eight hundred and forty-four. And whereas I, the said Thomas Hancock, am desirous, for good and sufficient reasons herein-after mentioned, to enter a memorandum of alteration in the said Specification, and have obtained leave of Her Majesty's Attorney-General,

Hancock's Impts. in Preparing Caoutchouc Combined with other Substances.

in water kept to a temperature of about 200°. Other and similar modes may be devised for carrying these improvements into effect; but enough has now been said to enable any person of common skill and practically acquainted with caoutchouc manufactures to follow out these operations with success. What I claim as my Invention and discovery is, first, the combination of caoutchouc with silicate of magnesia, whereby manufactured caoutchouc is rendered free from that clammy and adhesive character which it usually possesses. Secondly, I claim the modes herein described of combining asphalt with caoutchouc; and, thirdly, I claim the treating of caoutchouc (either alone or in combination with other substances) with sulphur when acted on by heat, and thus changing the character of caoutchouc, as herein described.

In witness whereof, I, the said Thomas Hancock, have hereunto set my hand and seal, this Twenty-first day of May, One thousand eight hundred and forty-four.

THOMAS (L.S.) HANCOCK.

AND BE IT REMEMBERED, that on the same Twenty-first day of May, in the year above mentioned, the aforesaid Thomas Hancock came before our Lady the Queen, in Her Chancery, and acknowledged the Specification aforesaid, and all and every thing therein contained in form above written; and also the Specification aforesaid was stamped according to the tenor of the statute in that case made and provided.

Inrolled the same Twenty-first day of May, in the year above written.

DUCKWORTH.

Hancock's Impts. in Preparing Caoutchouc Combined with other Substances.

certified by his fiat and signature according to the form of the statute in that case made and provided.

KNOW YE THEREFORE, that I, the said Thomas Hancock, do hereby enter the following memorandum of alteration, that is to say: In that part of the Specification where it is stated that "having described the methods by which I blend sulphur with caoutchouc, and the manner in which I apply the same to various purposes, I would here observe that the combination is still as soluble as before," I add the words "except when I use a solvent that has been saturated at a high temperature, as in the case of oil of turpentine." And I, the said Thomas Hancock, do also hereby declare that my reasons for making and entering the above memorandum of alteration are as follow:—That without such alteration the said Specification and the description of the said Invention would be obscure and not fully explained. And I do further declare, that the above memorandum of alteration is not such an alteration as will extend the exclusive right granted by the said Letters Patent.

In witness whereof, I have hereunto set my hand and seal, this Thirteenth day of October, in the year of our Lord One thousand eight hundred and forty-five.

THO^s (L.S.) HANCOCK.

Signed, sealed, and delivered in the presence of

F. G. ABBOTT, Solicitor,

Rolls Yard, Chancery Lane.

THIS IS TO CERTIFY that the within-named Thomas Hancock has applied to me for leave to enter the within-written memorandum of alteration of part of the Specification of a certain Invention for which Letters Patent were duly granted to him under the Great Seal of Great Britain, dated at Westminster, the Twenty-first day of November, in the year of our Lord One thousand eight hundred and forty-three, and the Specification of which was enrolled on the Twenty-first day of May, One thousand eight hundred and forty-four. And having considered of the said application, and no objection having been made to the

A.D. 1843.—N° 9952.

13

Hancock's Impts in Preparing Caoutchouc Combined with other Substances.

same, I have accordingly granted leave to the said Thomas Hancock to file his said memorandum of alteration pursuant to the statute passed in the fifth and sixth years of the reign of His late Majesty King William the Fourth, entitled An Act to amend the Law touching Letters Patent for Inventions.

FRED^x THESSIGER.

Temple, October 14th, 1845.
Involved the Fourteenth day of October, in the year above written.

LONDON :

Printed by GEORGE EDWARD EYRE and WILLIAM SPOTTISWOODE,
Printers to the Queen's most Excellent Majesty. 1854.

UNITED STATES PATENT OFFICE.

NATHANIEL HAYWARD, OF WOBURN, ASSIGNOR TO CHARLES GOODYEAR,
OF BOSTON, MASSACHUSETTS.

IMPROVEMENT IN THE MODE OF PREPARING CAOUTCHOUC WITH SULPHUR FOR THE MANUFACTURE OF
VARIOUS ARTICLES.

Specification forming part of Letters Patent No. 1,090, dated February 21, 1838.

To all whom it may concern:

Be it known that I, NATHANIEL HAYWARD, of the town of Woburn, county of Middlesex, in the State of Massachusetts, have made a new and useful improvement in the Mode of Preparing Caoutchouc, Gum-Elastic, or India-Rubber for the Manufacturing of Various Articles in which that Substance is Used; and I do hereby declare that the following is a full and exact description thereof.

Sulphur, it is known, is soluble in the essential oils, which also are the solvents usually employed for dissolving caoutchouc, the oil of turpentine being generally employed for that purpose. I take the essential oil—say, oil of turpentine—and I dissolve in it, by digestion, a portion of sulphur, generally using about a tea-spoonful of sulphur when dissolved to the quantity of oil of turpentine which is to dissolve a pound of caoutchouc, the exact proportion not being important and that indicated being sufficiently near for all practical purposes. With this solution I proceed as with the ordinary spirits of turpentine. Instead of making this solution of sulphur, I sometimes use the flowers of sulphur or sulphur in fine powder, and incorporate it, in the proportion above indicated, with the gum when brought to a pulpy mass by any of the common solvents or when worked by heated cylinders without any solvent, taking care that it is intimately mixed with the mass.

Another mode of using the sulphur is to ap-

ply it to the surface of the gum after it has been spread upon cloth or rolled into sheets, causing it to adhere by pressure or otherwise, after which the gum is to be submitted to the action of metallic salts in the manner described by Charles Goodyear in the specification of Letters Patent obtained by him therefor. The effect of the sulphur in whatever way it may be added to the gum is to cause it to dry more perfectly and to improve the whole substance thereof, rendering it much superior to that prepared by any other combination therewith. The subsequent process of curing or tanning the surface above referred to as patented by Charles Goodyear, removes all the odor of sulphur, and is intended to be generally applied to all articles manufactured as above.

What I claim as my invention, and desire to secure by Letters Patent, is—

The combining of sulphur with gum-elastic, either in solution or in substance, either in the modes above pointed out or in any other which is substantially the same, and which will produce a like effect.

In witness whereof I, the said NATHANIEL HAYWARD, have hereunto set my hand this 23d day of November, A. D. 1838.

NATHANIEL HAYWARD.

Witnesses:

C. B. COOLIDGE,
ISAAC STEARNS.

UNITED STATES PATENT OFFICE.

CHARLES GOODYEAR, OF NEW YORK, N.Y.

IMPROVEMENT IN INDIA-RUBBER FABRICS.

Specification forming part of Letters Patent No. 3,633, dated June 15, 1844.

To all whom it may concern:

Be it known that I, CHARLES GOODYEAR, of the city of New York, in the State of New York, have invented certain new and useful Improvements in the Manner of Preparing Fabrics of Caoutchouc or India-Rubber; and I do hereby declare that the following is a full and exact description thereof.

My principal improvement consists in the combining of sulphur and white lead with the india-rubber, and in the submitting of the compound thus formed to the action of heat at a regulated temperature, by which combination and exposure to heat it will be so far altered in its qualities as not to become softened by the action of the solar ray or of artificial heat at a temperature below that to which it was submitted in its preparation—say to a heat of 270° of Fahrenheit's scale—nor will it be injuriously affected by exposure to cold. It will also resist the action of the expressed oils, and that likewise of spirits of turpentine, or of the other essential oils at common temperatures, which oils are its usual solvents.

The articles which I combine with the india-rubber in forming my improved fabric are sulphur and white lead, which materials may be employed in varying proportions; but that which I have found to answer best, and to which it is desirable to approximate in forming the compound, is the following: I take twenty-five parts of india-rubber, five parts of sulphur, and seven parts of white lead. The india-rubber I usually dissolve in spirits of turpentine or other essential oil, and the white lead and sulphur also I grind in spirits of turpentine in the ordinary way of grinding paint. These three articles thus prepared may, when it is intended to form a sheet by itself, be evenly spread upon any smooth surface or upon glazed cloth, from which it may be readily separated; but I prefer to use for this purpose the cloth made according to the present specification, as the compound spread upon this article separates therefrom more cleanly than from any other.

Instead of dissolving the india-rubber in the manner above set forth, the sulphur and white lead, prepared by grinding as above directed, may be incorporated with the substance of the india-rubber by the aid of heated cylinders or

calender-rollers, by which it may be brought into sheets of any required thickness; or it may be applied so as to adhere to the surface of cloth or of leather of various kinds. This mode of producing and of applying the sheet caoutchouc by means of rollers is well known to manufacturers. To destroy the odor of the sulphur in fabrics thus prepared, I wash the surface with a solution of potash, or with vinegar, or with a small portion of essential oil or other solvent of sulphur.

When the india-rubber is spread upon the firmer kinds of cloth or of leather it is subject to peel therefrom by a moderate degree of force, the gum letting go the fiber by which the two are held together. I have therefore devised another improvement in this manufacture by which this tendency is in a great measure corrected, and by which, also, the sheet-gum, when not attached to cloth or leather, is better adapted to a variety of purposes than when not prepared by this improved mode, which is as follows: After laying a coat of the gum, compounded as above set forth, on any suitable fabric I cover it with a bat of cotton-wool as it is delivered from the doffer of a carding-machine, and this bat I cover with another coat of the gum—a process which may be repeated two or three times, according to the required thickness of the goods. A very thin and strong fabric may be thus produced, which may be used in lieu of paper for the covering of boxes, books, or other articles.

When this compound of india-rubber, sulphur, and white lead, whether to be used alone in the state of sheets or applied to the surface of any other fabric has been fully dried, either in a heated room or by exposure to the sun and air, the goods are to be subjected to the action of a high degree of temperature, which will admit of considerable variation—say from 212° to 350° of Fahrenheit's thermometer, but for the best effect approaching as nearly as may be to 270°. This heating may be effected by running the fabrics over a heated cylinder; but I prefer to expose them to an atmosphere of the proper temperature, which may be best done by the aid of an oven properly constructed with openings through which the sheet or web may be passed by means of suitable rollers. When this process is performed upon a

of lead or the oxides of that metal may be substituted therefor, and will produce a good effect. I therefore under this head claim the employment of either of the oxides or salts of lead in the place of the white lead in the above-named compound.

2. The formation of a fabric of the india-rubber by interposing layers of cotton-batting between those of the gum, in the manner and for the purpose above described.

3. In combination with the foregoing, the process of exposing the india-rubber fabric to the action of a high degree of heat, such as is herein specified, by means of which my improved compound is effectually changed in its properties so as to protect it from decomposition or deterioration by the action of those agents which have heretofore been found to produce that effect upon india-rubber goods.

CHARLES GOODYEAR.

Witnesses:

THOS. P. JONES,
B. R. MORSELL.

UNITED STATES PATENT OFFICE.

NELSON GOODYEAR, OF NEW YORK, N. Y.

IMPROVEMENT IN THE MANUFACTURE OF INDIA-RUBBER.

Specification forming part of Letters Patent No. 8,075, dated May 6, 1851.

To all whom it may concern:

Be it known that I, NELSON GOODYEAR, of the city, county, and State of New York, have invented a new and useful improvement in the Preparation and Manufacture of Caoutchouc or India-Rubber; and I do hereby declare that the following is a full and exact description thereof.

The nature of my invention consists in so compounding caoutchouc with other substances that the composition thus formed, when subjected to the heating or curing process described in the patent of Charles Goodyear, dated June 15, 1844, and in the reissue of said patent, dated December 25, 1849, will form a hard stiff substance hitherto unknown. The need of some such substance in several branches of the India-rubber manufacture first called my attention to the subject, and experiments were commenced by me for the purpose of ascertaining whether caoutchouc could not be so treated as to be rendered comparatively hard and stiff. My efforts were, after repeated trials, at last successful, and the result so far as then ascertained, was communicated in a caveat filed in the Patent Office and dated December, 1849. Further experiments made by me since the filing of that caveat have confirmed the entire success of my invention.

To enable others skilled in the manufacture of caoutchouc to understand and use my invention, I will proceed to describe the process. The indispensable ingredients used in my composition are caoutchouc and sulphur, and when only these two ingredients are used the best proportion will be about equal parts, by weight, of each of them; indeed a much less proportion of sulphur will not suffice. But though the combination of so large a proportion of sulphur with the caoutchouc will not produce, when cured, a hard substance, a still better result will be obtained by the introduction of magnesia, lime, carbonate of magnesia or lime, or sulphate of magnesia or lime into the composition, in which case the following proportion will be found a highly advantageous one—viz., one pound of caoutchouc, half a pound of sulphur, and half a pound of magnesia or lime, or carbonate of magnesia or lime, or sulphate of magnesia or lime.

The proportions specified in both of these

compounds may be considerably varied without materially changing the result; but in no case will a much less quantity of sulphur than four ounces to every pound of caoutchouc be sufficient, in which respect particularly my compounds differ very essentially from every other composition of India-rubber in use, as in all other rubber compositions the least quantity of sulphur that will suffice to cure the article is aimed at. With either of these compounds just described gum-lac (or gum-shellac) may be combined to great advantage—say in the proportion of from four to eight ounces of gum-lac to every pound of caoutchouc. Rosin, oxides or salts of lead or zinc of all colors, and other similar substances, both mineral and vegetable, may be added in small quantities to either of the compounds for the purposes of polish, color, making the mixture work more easily, &c., no precise rule for which can be given or is necessary, as the operator will easily discriminate.

The ingredients may be mixed and incorporated with one another in the usual methods employed in the manufacture of compounds of caoutchouc. When mixed the compound may be either rolled into sheets by means of calendering-rollers or formed by molding or other well-known processes into any desired shape for the purpose of being used in the manufacture of such articles as the same may be applicable to. The compounds must then be subjected to the heating or curing process already mentioned as patented by Charles Goodyear, and to which reference is hereby made for a particular description thereof. In most cases the heat will be required to be raised as high as 260° or 275° Fahrenheit, and the time of exposure to the heat will range from three to six hours, or even longer.

When it is desired to use the hard substance formed by my compounds with the common vulcanized rubber goods they should be attached to one another before either is cured, and then cured together.

I do not claim the heating or "curing" process, as it is termed, that having been patented by Charles Goodyear.

What I do claim as my invention, and desire to secure by Letters Patent, is—

1. The combining of India-rubber and sul-

phur, either with or without shellac, for making a hard and inflexible substance hitherto unknown, substantially as herein set forth.
New York, December 26, 1850.

NELSON GOODYEAR.

In presence of—
SALLIE E. ELLIOT,
WM. H. ELLIOT, Jr.

2. The combining of India-rubber, sulphur, and magnesia or lime, or a carbonate or a sulphate of magnesia or of lime, either with or without shellac, for making a hard and inflexible substance hitherto unknown, substantially as herein set forth.

UNITED STATES PATENT OFFICE.

C. F. SCHÖNBEIN, OF BASLE, SWITZERLAND, ASSIGNOR TO
WM. H. ROBERTSON.

IMPROVEMENT IN PREPARATION OF COTTON-WOOL AND OTHER SUBSTANCES AS SUBSTITUTES FOR GUN-
POWDER.

Specification forming part of Letters Patent No. 4,874, dated December 5, 1846.

To all whom it may concern:

Be it known that I, CHRISTIAN FREDERICK SCHÖNBEIN, the undersigned, of Basle, in Switzerland, have discovered a new Process for Preparing Cotton and other Vegetable Fibrous Substances as a Substitute for Gunpowder, of which the following is a full and exact description, reserving to myself the right of adding thereto such other materials of an explosive nature as I may hereinafter add.

What I claim as my discovery and ask a patent for is—

Treating vegetable fibrous substances and other organic matters being of a chemical composition analogous to that of the said vegetable fibrous substances with a mixture of nitric acid of 1.5 specific gravity, or thereabout, and sulphuric acid of 1.85 specific gravity, or thereabout, at the common temperature, or a lower one, by which compounds are formed which on being heated more or less ignite suddenly and produce gaseous matters. Of all the vegetable substances known to me, cotton-wool is the most fit material for producing an explosive compound answering the purposes of gunpowder, and I therefore claim the use of cotton-wool for this purpose when prepared as herein directed.

To produce that explosive compound the following process is to be gone through.

First. Clean cotton is immersed in a mixture containing the nitric and sulphuric acids of the specific gravities before mentioned. As to the ratio of volumes in which the two acids are to be mixed, it may vary to a considerable extent, and the specific gravity may vary also; but the above is preferable. The ratio, however, yielding the best results is that of one volume of nitric acid to two or three of sulphuric acids.

Second. Into a mixture of the acids of the last-named description clean cotton is plunged

in such a manner as to be entirely covered and impregnated by the said acid mixture. Care must be taken that the temperature of the said acid mixture be not above 50° or 60° Fahrenheit.

Third. The cotton, after having remained for an hour or two (more or less) in contact with the acid mixture, must be subject to pressure in order to remove as much as possible from the cotton the acid particles. That being done, the pressed cotton is to be washed as long until the acid is entirely removed. That operation being finished, the prepared cotton is to be dried in moderately-heated rooms. Before using the dry cotton it is important to card it.

Fourth. Cotton-wool acquires also a high inflammability and explosive power by exposing that material at the common temperature to the action of pure nitric acid of the greatest specific gravity that acids can be prepared. This way of rendering the cotton inflammable appears to be less easy and economical than the method above described; but the use of this cotton-wool so prepared I claim as part of my discovery.

Fifth. For many purposes it is good to impregnate the explosive cotton by some nitrate of potash. This preparation imparts to the cotton the property of disengaging a more intense light than the pure prepared cotton does, and the use of nitrate potassa or other known chemical substitutes I claim in combination with the acid treatment.

In testimony whereof I, the said CHRISTIAN FREDERICK SCHÖNBEIN, herewith subscribe my name in the presence of the consul of the United States of America.

CHRISTIAN FREDERICK SCHÖNBEIN.

Witnesses:

JAMES M. CURLEY,
JOSEPH MARQUETTE,

Clerks in the Consulate of the U. S., London.



A.D. 1856 N° 1123.

Photography.

(This Invention did not proceed to the Great Seal.)

PROVISIONAL SPECIFICATION left by Alexander Parkes at the Office of the Commissioners of Patents, with his Petition, on the 19th May 1856.

I, ALEXANDER PARKES, of Birmingham, do hereby declare the nature of the Invention for "IMPROVEMENTS IN THE USE OF COLLODION IN PHOTOGRAPHY," to be as follows:—

Heretofore in taking photographic pictures by what is known as the collodion process, a sheet of glass has been used to support the film of prepared collodion. Now this Invention consists in substituting for this sheet of glass a sheet of collodion of sufficient thickness to support the prepared film; or a thick layer of collodion may be first formed on the glass, and on this layer the film of prepared collodion may be produced, and the picture taken thereon and suitably varnished or protected, afterwards the whole may be stripped from the glass together. And when making positive pictures by either of these processes, I coat the back of the collodion plate which supports the picture with a black flexible varnish, or the plate of collodion which supports the picture may be of a black color.

LONDON:

Printed by GEORGE EDWARD EYER and WILLIAM SPOTTSWOODE,
Printers to the Queen's most Excellent Majesty. 1856.

pared and used in a plastic state, and also in the state of solution. When used in the latter state, in order to obtain a thick or substantive coating, numerous layers or spreadings of the solution are employed. I also combine such product or products with gums or resins, for the purpose of obtaining solutions of them.

LONDON:

Printed by GEORGE EDWARD LEE and WILLIAM SPOTSWOOD,
Printers to the Queen's most Excellent Majesty. 1856.



A.D. 1856 N° 1125.

Waterproofing Fabrics, &c.

(This Invention did not proceed to the Great Seal.)

PROVISIONAL SPECIFICATION left by Alexander Parkes at the Office of the Commissioners of Patents, with his Petition, on the 13th May 1856.

I, ALEXANDER PARKES, of Birmingham, do hereby declare the nature of the Invention for "AN IMPROVEMENT IN PREPARING MATERIALS FOR, AND IN WATER-PROOFING AND COATING WOVEN AND OTHER FABRICS, PAPER, LEATHER, AND OTHER SUBSTANCES," to be as follows:—

It has heretofore been proposed to dissolve gun cotton and other vegetable matters similarly prepared in wood spirit, and to use such solutions for the purpose of waterproofing. I have, however, ascertained by a course of experiments that the employment of wood spirit for such purposes is not practically useful, and I have found that a product or products obtained by distilling wood spirit and other naphthas with from one to two parts of chloride of lime, or with about one-fifth part of sulphuric acid, may be produced which can be very usefully applied for like purposes. I would, however, state that nitric or other acids than sulphuric may be used, and my improvement consists in applying such product or products, obtained from wood spirit or other naphthas, in combination with gun cotton or other vegetable matter similarly prepared, to the purposes of making waterproof articles, and for coating woven and other fabrics, paper, leather, and other substances. The combinations may be pre-



A.D. 1864, 28th October. N° 2675.

Preparing Compounds of Gun Cotton and other Substances, &c.

LETTERS PATENT to Alexander Parkes, of Birmingham, in the County of Warwick, for the Invention of "IMPROVEMENTS IN MANUFACTURING COMPOUNDS OF GUN COTTON AND OTHER VEGETABLE SUBSTANCES SIMILARLY PREPARED, ALSO IN THE PREPARATION OF CASTOR AND COTTON OILS AND GUM BALATA TO BE USED WITH OR SEPARATE FROM SUCH COMPOUNDS."

Sealed the 31st January 1865, and dated the 28th October 1864.

PROVISIONAL SPECIFICATION left by the said Alexander Parkes at the Office of the Commissioners of Patents, with his Petition, on the 28th October 1864.

I, ALEXANDER PARKES, of Birmingham, in the County of Warwick, do hereby declare the nature of the said Invention for "IMPROVEMENTS IN MANUFACTURING COMPOUNDS OF GUN COTTON AND OTHER VEGETABLE SUBSTANCES SIMILARLY PREPARED, ALSO IN THE PREPARATION OF CASTOR AND COTTON OILS AND GUM BALATA TO BE USED WITH OR SEPARATE FROM SUCH COMPOUNDS," to be as follows:—

In manufacturing compounds of gun cotton and of other vegetable substances similarly prepared, I first distil wood ~~spirits~~, or alcoholic spirit over chloride of calcium, chloride of zinc, or chloride of ~~ammonia~~, using by preference the solid or fused salts. I employ the spirit obtained by this process alone or combined with the light spirits from ~~wood~~, naphtha, or other mineral naphtha as solvents of gun cotton or analogous compounds; and I

2 A.D. 1864.—N° 2675.

Provisional Specification.

Parkes' Improvements in Manufacturing Compounds of Gun Cotton, &c.

combine oils, resins, or gums, and other substances with the dissolved gun cotton or analogous compounds. These preparations I use for waterproofing, for coating, for making sheets, tubes, or other forms, and for insulating telegraph wires. In order to prevent the great combustibility of preparations and compounds of gun cotton and analogous substances, I combine therewith 5 chlorides of zinc or tungstate of soda, preferring to use at the rate of from two to ten per cent. of either of such substances with the gun cotton. I also treat cotton seed oil, castor, and linseed oils, oxidized or blown (a technical term known to oil-cloth makers), with chloride of sulphur, and these products I use by preference combined with dissolved gun cotton or analogous substances, 10 though they may be used separate as a waterproof coating, or as an alternate coating with other substances, also for making sheets or other forms, also for insulating telegraphic wires. The proportions of chloride of sulphur may be considerably varied, but I generally use at the rate of from two to ten per cent. of the chloride with the oils.

In coloring gun cotton compounds I use colors derived from aniline, by which such compounds will be greatly improved by reason of these coloring matters being soluble in the same solvents as are used in gun cotton solutions. I also treat gum ballata with chloride of sulphur, the proportions being capable of variation, but I usually employ at about the rate of 5 per cent. of 20 the chloride with the gum, by such means I produce a permanently elastic compound; a larger proportion of chloride will render the gum more hard. This gum so treated I combine with gun cotton compounds, or such gum may be used alone for like purposes to those above described in respect to the gun cotton compounds.

SPECIFICATION in pursuance of the conditions of the Letters Patent, filed by the said Alexander Parkes in the Great Seal Patent Office on the 28th April 1865.

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME, I, ALEXANDER PARKES, of Birmingham, in the County of Warwick, send greeting.

WHEREAS Her most Excellent Majesty Queen Victoria, by Her Letters Patent, bearing date the Twenty-eighth day of October, in the year of our Lord One thousand eight hundred and sixty-four, in the twenty-eighth year of Her reign did, for Herself, Her heirs and successors, give and grant unto me, the said Alexander Parkes, Her special licence that I, the said Alexander Parkes, 30 my executors, administrators, and assigns, or such others as I, the said

Parkes' Improvements in Manufacturing Compounds of Gun Cotton, &c.

described may be employed alone or without admixture of dissolved gun cotton.

I also treat gum ballata with chloride of sulphur in the same way, but usually with not more than five per cent. of the chloride, and I compound the prepared gum with dissolved gun cotton in the same way as the prepared oil is compounded. Gum ballata thus prepared may also be used without admixture with dissolved gun cotton.

The several compounds above mentioned containing dissolved gun cotton are all similar in their properties to the compounds now well known as parkesine. In working them they are usually kept plastic by heat, and may be moulded through dies, or worked by rollers, or with moulds. If made sufficiently thin, the compositions may be cast in moulds, and also applied to surfaces with a brush or otherwise.

In witness whereof, I, the said Alexander Parkes, have hereunto set my hand and seal, this Twenty-eighth day of April, in the year of our Lord One thousand eight hundred and sixty-five.

ALEXANDER PARKES. (L.S.)

LONDON:
Printed by GEORGE EDWARD EYRE and WILLIAM SPOTTISWOODE,
Printers to the Queen's most Excellent Majesty. 1865.



A.D. 1865, 11th Mar. N° 1313.

Manufacture of Compounds of Pyroxyline.

LETTERS PATENT to Alexander Parkes, of Birmingham, in the County of Warwick, for the Invention of "IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF PARKESINE OR COMPOUNDS OF PYROXYLINE, AND ALSO SOLUTIONS OF PYROXYLINE, KNOWN AS COLLODION."

Sealed the 7th November 1865, and dated the 11th May 1865.

PROVISIONAL SPECIFICATION left by the said Alexander Parkes at the Office of the Commissioners of Patents, with his Petition, on the 11th May 1865.

I, ALEXANDER PARKES, of Birmingham, in the County of Warwick, do hereby declare the nature of the said Invention for "IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF PARKESINE OR COMPOUNDS OF PYROXYLINE, AND ALSO SOLUTIONS OF PYROXYLINE, KNOWN AS COLLODION," to be as follows:—

This Invention has for its object improvements in the manufacture of parkesine or compounds of pyroxyline, and also solutions of pyroxyline known as collodion. The materials now well known as parkesine consist of pyroxyline dissolved in or softened by solvents and usually mixed with coloring matters, oils, and substances which control the inflammability of the pyroxyline. In manufacturing parkesine some difficulties are experienced in consequence of the high volatility of the solvents heretofore employed. According to my present Invention I employ as solvents of the pyroxyline in this manufacture nitro benzole, aniline, and glacial acetic acid; when these solvents are employed the

Parkes' Improvements in the Manufacture of Compounds of Pyroxyline.

parkesine can be worked freely in the air; or these solvents may be used in combination with other solvents. I also according to my Invention render the ordinary volatile solvents more suitable for use by the addition of camphor; by this means I obtain to some extent the same advantage as by the use of a less volatile solvent. In the manufacture of collodion also I dissolve pyroxyline 5 in nitro-benzole, aniline, and glacial acetic acid. Collodion so made is useful as a varnish, and that made with nitro benzole and with aniline is suitable for photographic purposes, and new effects are obtained by its use.

SPECIFICATION in pursuance of the conditions of the Letters Patent, filed by the said Alexander Parkes in the Great Seal Patent Office on the 10 11th November 1865.

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME, I, ALEXANDER PARKES, of Birmingham, in the County of Warwick, send greeting.

WHEREAS Her most Excellent Majesty Queen Victoria, by Her Letters Patent, bearing date the Eleventh day of May, in the year of our Lord One 15 thousand eight hundred and sixty-five, in the twenty-eighth year of Her reign, did, for Himself, Her heirs and successors, give and grant unto me, the said Alexander Parkes, Her special licence that I, the said Alexander Parkes, my executors, administrators, and assigns, or such others as I, the said Alexander Parkes, my executors, administrators, and assigns, should at any time agree 20 with, and no others, from time to time and at all times thereafter during the term therein expressed, should and lawfully might make, use, exercise, and vend, within the United Kingdom of Great Britain and Ireland, the Channel Islands, and Isle of Man, an Invention for "**IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF PARKESINE OR COMPOUNDS OF PYROXYLINE, AND ALSO SOLUTIONS 25 OF PYROXYLINE, KNOWN AS COLLODION,**" upon the condition (amongst others) that I, the said Alexander Parkes, my executors or administrators, by an instrument in writing under my, or their, or one of their hands and seals, should particularly describe and ascertain the nature of the said Invention, and in what manner the same was to be performed, and cause the same to be filed 30 in the Great Seal Patent Office within six calendar months next and immediately after the date of the said Letters Patent.

NOW KNOW YE, that I, the said Alexander Parkes, do hereby declare the nature of the said Invention, and in what manner the same is to be performed, to be particularly described and ascertained in and by the following 35 statement thereof, that is to say:—

Parkes' Improvements in the Manufacture of Compounds of Pyroxyline.

This Invention has for its object improvements in the manufacture of parkesine or compounds of pyroxyline, and also solutions of pyroxyline known as collodion. The materials now well known as parkesine consist of pyroxyline dissolved in or softened by solvents, and usually mixed with coloring matters, 5 oils, and substances which control the inflammability of the pyroxyline.

In manufacturing parkesine on a large scale in accordance with the Specifications of former Patents granted to me, and when manipulating large masses of material I have found considerable difficulty in the employment of the volatile solvents hitherto used. By the present Invention I am enabled 10 to produce large masses or quantities in a much better condition, in a shorter time, and with less solvent in proportion to the pyroxyline than is possible with the solvents hitherto used. According to my present Invention I employ as solvents of the pyroxyline in this manufacture nitro-benzole, aniline, and glacial acetic acid; when these solvents are employed the parkesine can be 15 worked freely in the air; or these solvents may be used in combination with other solvents. I also according to my Invention render the ordinary volatile solvents more suitable for use by the addition of camphor. By this means I obtain to some extent the same advantage as by the use of a less volatile solvent. Nitro benzole and aniline are not rapidly volatile except at a high 20 temperature, and this property enables me to employ them alone or with other solvents with very great advantage, as the dissolved pyroxyline and its combinations can be worked in rolls and by calendering or spreading machines with great facility, not drying too rapidly, which enables me with facility to coat telegraph wire, or to make masses or sheets, or to spread the combinations 25 on textile or other fabrics to produce waterproof cloth for garments or other articles of any size or color; and the same advantage I obtain when I employ aniline, camphor, or acetic acid, and the combinations, especially those made with nitro benzole or aniline can be worked freely in the open air. When using nitro benzole I prefer to prepare the commercial nitro benzole 30 by distilling it off hydrochloric acid or chloride of calcium, say six pounds of either to the gallon of nitro benzole. By this treatment the nitro benzole of commerce is rendered much more pure and sweet in odour for my purpose. The following is the manner in which I prefer to proceed in producing parkesine according to this Invention:—I take 100 parts of pyroxyline and 35 moisten it with the ordinary solvent, by preference naphtha distilled off chloride of calcium, as is described in the Specification of a former Patent granted to me, and as is now well understood; and I press out the excess of solvent by a hydraulic press. I then add the other solvent in the proportion of from 10 to 50 parts of prepared nitro benzole or aniline; or I add 10 to 50 parts

Parkes' Improvements in the Manufacture of Compounds of Pyroxylene.

of camphor; then 150 to 200 parts of vegetable oil; I use cotton seed or castor oil by preference. This mixture I grind in rolls, which are by preference warmed by steam admitted into them; the grinding is continued until all is well combined as a dough or paste, which will be more or less stiff according to the quantity of solvent employed. This preparation when made 5 to a suitable consistency, and by preference with nitro benzole, I can employ for coating telegraph wire, by placing it in a closed vessel with suitable apparatus for passing the wire through, as is now practised in coating telegraph wires with gutta percha; and I force out the parkesine on to the wire in the usual way, either as one coat or a series of coats. Gums, resins, and bitu- 10 minous substances may also be ground in and incorporated with the other materials. In making parkesine with these new solvents the proportion of materials are varied as heretofore according to the degree of hardness required. I will state that for the hard compounds less oil is used than pyroxylene, and that for the more flexible or softer compounds more oil than 15 pyroxylene is employed, say from 150 to 200 parts of oil to 100 parts of pyroxylene. Nitro benzole and aniline are solvents of gutta percha and india-rubber as well as of pyroxylene, gun cotton; thus by means of these solvents I am enabled to employ these and a variety of other gums and resins in the manufacture of parkesine better than by the solvents heretofore used; and I 20 find a compound of 100 parts gutta percha or india-rubber softened by or dissolved with nitro benzole or aniline, with 100 parts of pyroxylene to make a good insulating material for telegraph wire, and it can be put on the wire in the way usually adopted with gutta percha.

In making parkesine with glacial acetic acid I dissolve 100 parts of 25 pyroxylene in more or less of the acetic acid, if for a stiff paste 50 parts of acetic acid will be sufficient, for more fluid compounds 100 to 300 parts or more of acetic acid may be used; other substances, such as gelatine dissolved in acetic acid, gums, resins, and others may be added, as heretofore practised in manufacturing parkesine.

30 In the manufacture of collodion also I dissolve pyroxylene in nitro benzole, aniline, and glacial acetic acid. Collodion so made is useful as a varnish, and that made with nitro benzole and with aniline is suitable for photographic purposes, and new effects are obtained by its use. In making collodion I dissolve pyroxylene in nitro benzole, aniline, or glacial acetic acid, using a 35 larger proportion of solvent to the cotton than I employ when making parkesine, regulating the thickness by using more or less solvent, as is the practice when making collodion with other solvents. I allow the dissolved matter to stand, or I filter for use; this collodion can be combined with

Parkes' Improvements in the Manufacture of Compounds of Pyroxylene.

collodion made with other solvents. And for photographic purposes I find it very desirable to use a mixture of nitro benzole or aniline collodion with either collodion, as by using more or less nitro-benzole, or aniline in combination with ether, the speed with which the collodion dries may be regulated 5 as desired, and collodion thus made will be more easily spread on the plate or other surfaces, so as to obtain a perfectly smooth face than collodion made entirely with the ordinary solvents.

Having thus described the nature of my said Invention, and the manner of performing the same, I would have it understood that what I claim is, the 10 employment of nitro benzole, aniline, and glacial acetic acid or either of them, for dissolving pyroxylene, in the manufacture of parkesine and similar compounds of pyroxylene.

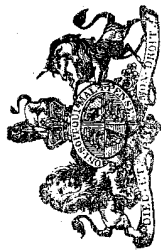
I also claim the employment of nitro benzole, aniline, and glacial acetic acid, or either of them, in the manufacture of collodion.

15 In witness whereof, I, the said Alexander Parkes, have hereunto set my hand and seal, this Eleventh day of November, in the year of our Lord One thousand eight hundred and sixty-five.

ALEXANDER PARKES. (L.S.)

LONDON:

Printed by GEORGE EDWARD EYRE and WILLIAM SPOTTISWOODE,
Printers to the Queen's most Excellent Majesty. 1865.



A.D. 1865, 8th DECEMBER. N° 3163.

Preparing Compounds of Xylodine or Gun Cotton.

LETTERS PATENT to Alexander Parkes, of Birmingham, in the County of Warwick, for the Invention of "IMPROVEMENTS IN PREPARING COMPOUNDS OF XYLODINE OR GUN COTTON, AND IN THE APPARATUS EMPLOYED."

Scaled the 23rd March 1866, and dated the 8th December 1865.

PROVISIONAL SPECIFICATION left by the said Alexander Parkes at the Office of the Commissioners of Patents, with his Petition, on the 8th December 1865.

I, ALEXANDER PARKES, of Birmingham, in the County of Warwick, do hereby declare the nature of the said Invention for "IMPROVEMENTS IN PREPARING COMPOUNDS OF XYLODINE OR GUN COTTON, AND IN THE APPARATUS EMPLOYED," to be as follows :—

This Invention has for its object improvements in preparing compounds of xylodine or gun cotton, and in the apparatus employed. In producing gun cotton or like substances when using other vegetable fibrous matters it is well known that nitric and sulphuric acids are used, and the products are dissolved in naphtha or other solvent. It has, however, heretofore been the practice to dry the gun cotton before applying the solvent, by which this manufacture is hazardous by reason of the great liability of gun cotton to explode when in the dry state.

Now according to this Invention the gun cotton is simply deprived of the excess of moisture by hydraulic or other pressure, or by centrifugal machines, and whilst still moist and not liable to explosion the gun cotton is dissolved in

2 A.D. 1865.—N° 3163.

Provisional
Specification.

Parkes' Improvements in Preparing Compounds of Xylodine or Gun Cotton.

the solvent. The mixing of the solution of gun cotton and the combining the solution with oils and other matters, so as to produce various compounds thereof, is performed in a cylindrical vessel having a strainer or filter at its lower end. Within this vessel, when the mixing processes are being performed, a suitable stirrer or agitator is worked, and it is preferred that the 5 agitator should consist of two frames carrying vertical rods or bars, which frames are respectively in connection with two shafts, one working within the other, so that the two shafts and their respective frames of bars may be rotated in opposite directions. By thus using a vessel with a strainer or filter at the lower end any impurities will be retained back, whilst the pure solution 10 of gun cotton will be obtained, and such solution is then combined or mixed with other matters, according to the compounds of gun cotton it is desired to produce; but the cylindrical vessels used for these purposes do not require to have strainers or filters at their lower ends. The gun cotton having been dissolved and roughly mixed with the other ingredients as heretofore, the 15 mixture is put into a box or vessel having a cover fitting air-tight. Within this box or vessel there are a pair of rollers which receive a rotatory motion by suitable gearing on the outside of the box or vessel. The axles of the rollers are arranged to admit of the passage of steam or other fluid for heating the 20 rollers. To this box or vessel there are two pipes attached, one to convey off the vapour of the solvent, and the other to bring back the solvent after it has been condensed. In order to induce the passage of vapour from the box or vessel a fan or exhausting apparatus is applied, which keeps up a partial vacuum, not only in the box but also in the reservoirs containing the solvent 25 and other parts of the apparatus connected therewith. The vapour passing off from the box or vessel is first conveyed into a chamber or chambers of a cylinder in which there is a perforated partition on which is placed chloride of calcium, through which the vapour rises, and any water is separated thereby from the vapour of the solvent, which passes away from the cylinder to a 30 worm or other form of condenser. The cylinder containing the chloride of calcium is kept heated, and by preference by steam. The vapour of the solvent, on being condensed, is received into a reservoir. There are two reservoirs, one of which is supplying solvent to the box or vessel containing the rollers whilst the other is receiving the condensed solvent from the con- 35 denser. There are three cylinders for receiving the vapours, in order that as the chloride of calcium becomes charged with water in one of them it may be disconnected and a fresh charged one be brought into action for receiving the vapours. These compounds are to be used in making various articles as

Parkes' Improvements in Preparing Compounds of Xylodine or Gun Cotton.

heretofore, but when sheets of such compounds are to be produced three rollers are employed in place of spreading the compounds or surfaces and allowing the same to set thereon as heretofore.

SPECIFICATION in pursuance of the conditions of the Letters Patent, filed by the said Alexander Parkes in the Great Seal Patent Office on the 8th June 1866.

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME, I, ALEXANDER PARKES, of Birmingham, in the County of Warwick, send greeting.

WHEREAS Her most Excellent Majesty Queen Victoria, by Her Letters Patent, bearing date the Eighth day of December, in the year of our Lord One thousand eight hundred and sixty-five, in the twenty-ninth year of Her reign, did, for Himself, Her heirs and successors, give and grant unto me, the said Alexander Parkes, Her special licence that I, the said Alexander Parkes, my executors, administrators, and assigns, or such others as I, the said Alexander Parkes, my executors, administrators, and assigns, should at any time agree with, and no others, from time to time and at all times thereafter during the term therein expressed, should and lawfully might make, use, exercise, and vend, within the United Kingdom of Great Britain and Ireland, the Channel Islands, and Isle of Man, an Invention for **“IMPROVEMENTS IN PREPARING COMPOUNDS OF XYLODINE OR GUN COTTON, AND IN THE APPARATUS EMPLOYED,”** upon the condition (amongst others) that I, the said Alexander Parkes, my executors or administrators, by an instrument in writing under my, or their, or one of their hands and seals, should particularly describe and ascertain the nature of the said Invention, and in what manner the same was to be performed, and cause the same to be filed in the Great Seal Patent Office within six calendar months next and immediately after the date of the said Letters Patent.

NOW KNOW YE, that I, the said Alexander Parkes, do hereby declare the nature of the said Invention, and in what manner the same is to be performed, to be particularly described and ascertained in and by the following statement thereof, that is to say:—

This Invention has for its object improvements in preparing compounds of xylodine or gun cotton, and in the apparatus employed. In the manufacture of compounds of xylodine or gun cotton such as are known as parkesine it has hitherto been the custom to dry the xylodine or gun cotton before dissolving it in naphtha or other solvent. I have found the drying of large quantities

Parkes' Improvements in Preparing Compounds of Xylodine or Gun Cotton.

of so light and bulky a material troublesome, and requiring much care and time and a very large space of drying room. I find great advantage by my present improvement of dissolving such matters in a moist state, and the manufacture is conducted with greater ease and safety. My practice is to convert the cotton or other material by the usual process, and when properly changed for my purpose (that is, made soluble in hydrocarbon solvents,) I take it out of the acids or changing agents, and place it in a hydraulic machine, and force out by pressure as much as possible of the acids or changing agents. The cake or mass of cotton is taken out of the vessel in which it was pressed, opened out, and put into a washing machine, by preference a centrifugal machine, and washed with water until clean, and then by the continued rotation of the machine the surplus water is thrown out. Or I place the cotton after conversion in a centrifugal machine, and by its rapid motion the acids or changing agents are separated from the cotton as much as possible, and without taking the cotton from the machine I wash it by admitting a copious supply of water, and in a short time (from a few minutes to an hour) the cotton will be sufficiently clean. When it does not contain more than from 5 to 10 per cent. of water, it is dry enough for dissolving in naphtha or other solvent used in the manufacture of parkesine.

Another improvement consists in mixing the gun cotton and solvent, and combining the solution with oils and other matters in a vessel, by preference of cylindrical form, and having a strainer or filter at its lower end, through which the materials when sufficiently mixed and dissolved are caused to pass.

Figure 1 of the annexed Drawings is a side view, partly in section, of a mixing and filtering vessel thus constructed.

a, a, is a strong cylindrical vessel mounted on wheels *b, b*, suitable for running on a light railway; *a', a'*, is the metal bottom of the vessel *a*, perforated with small holes and covered with a fine wire gauze. The moist xylodine or gun cotton is first roughly mixed with the solvent and other liquid with which it is compounded, and the whole is placed in the vessel *a*. When in this vessel the materials are thoroughly mixed and beaten together, by preference by means of a mechanical beater herein-after described, this being done the mixing vessel is run into the press shown in side view at Figure 2. *a* is the cylinder of the press; *b*, the ram of the same, on the head of which is a frame *b', b'*, and within it the receiving can *c* enters. When the ram rises it receives the lower end of the mixing vessel *d* into a corresponding socket formed in it, thus the mixing vessel *d* is lifted to the piston *e*, which comes upon the material in the vessel *d*, and forces the whole of its contents

Parkes' Improvements in Preparing Compounds of Xylocline or Gun Cotton.

with the exception of the impurities to pass through the perforated bottom into the receiving can *c*; *f* is a projecting ring on the press head to prevent the ram rising too high. The materials may be mixed in a separate vessel, and then put into the vessel, Fig. 1, to be strained, but the arrangement above described is more convenient.

Another part of my Invention consists in thoroughly incorporating the gun cotton with the solvent and other materials by means of a mechanical stirrer or agitator consisting of two frames carrying vertical rods or bars, which frames are respectively in connection with two shafts, one working within the other, so that the two shafts and their respective frames of bars may be rotated in opposite directions.

Figure 3 is a side view of the mixing apparatus I employ. *a*, *a*, is the frame of the apparatus; on it is mounted the axis *b*, which receives motion from a driving strap; *b* is a bevelled wheel driving two bevelled pinions *c* and *d* mounted on tubular axes turning in bearings on the frame. Within the axis of the wheel *c* is another tubular axis *e*, caused to revolve with it by means of a groove and feather, and it is able to slide up and down vertically through the axis of the wheel *c*; *e*, *e*, is a frame of beating bars fixed at the lower end of the axis *e*, and rotating with it; *f* is another axis passing in a similar way through the axis *e*, turning within it, and capable of sliding up and down within it; this axis passes down through the axis *e*, and carries at its lower end the frame of beating bars *f*, *f*, which bars pass between the bars of the other frame *e* as they revolve in opposite directions. The axes *e* and *f* are raised and lowered so as to lift them out of the mixing vessel, or lower them down into it by means of the hand wheel *g* mounted on the axis *g*; *g* is a spur wheel at the upper end of the axis *g*; it drives another wheel *h*, mounted on a hollow axis carried by the frame. This axis has a screw thread cut within it corresponding with the screw *i*, which works within it; the lower end of the screw embraces the head of the axis *f* so as to cause it to rise and fall with it, but at the same time allowing it to rotate freely. In a similar way the axis *e* at its upper end is made to embrace a collar on the axis *f*, so that when the screw *i* rises or falls the axes *e* and *f* with the beating frames upon them go with it. This machine is also very useful in mixing castor or other oil with chloride of sulphur to produce a compound to be afterwards mixed with the preparation of gun cotton.

According to another part of my Invention the gun cotton having been dissolved and mixed with the other ingredients is kneaded, and the excess of solvent and moisture evaporated in an apparatus of the following description. The mixture is put into a box or vessel having a cover fitting air-tight. Within

Parkes' Improvements in Preparing Compounds of Xylocline or Gun Cotton.

it there are a pair of rollers, which receive a rotatory motion by suitable gearing on the outside. The axes of the rollers pass through the end of the box or vessel air-tight; they are hollow, and are arranged to admit of the passage of steam or other fluid for heating the rollers. To this box or vessel there is a pipe attached to convey off the vapour of the solvent. In order to induce the passage of vapour from the box or vessel a fan or exhausting apparatus is applied, which keeps up a partial vacuum not only in the box but also in the reservoirs containing the solvent and other parts of the apparatus connected therewith. The vapour passing off from the box or vessel is first conveyed into a chamber in which there is a perforated partition, on which is placed chloride of calcium, through which the vapour rises, and any water is separated thereby from the vapour of the solvent, which passes away from the cylinder to a condenser. The vapour of the solvent on being condensed passes into a reservoir.

Figure 4 is a plan, Figure 5 is a transverse section, and Figure 6 is a front view of the kneading apparatus which I employ. *a* is the frame; on it is mounted a hopper *b*, into which the material is placed as it comes from the press; at the bottom of the hopper is a valve *b*, which can be opened by hand when desired to allow material to descend from the hopper to the rollers *c* and *d*, which are made hollow and heated with steam interiorly; the roller *c* is driven by the spur wheels *e* and *e*, the latter of which is fixed on a main driving shaft; *e* is a pinion at the further end of the roller *c*; it gears with a pinion *d* of larger size on the end of the roller *d*, so that the rollers *c* and *d* are driven at different speeds, and have consequently a grinding action on the material passed between them; *e* is a casing surrounding the rollers; it is furnished with suitable doors, and is glazed at *e*, *e*, so that the workman may readily see what is going on within; *e*, *e*, are apertures furnished with sleeves to allow the workman to introduce his arms within the casing *e* without causing any material escape of solvent vapour; *f*, *f*, is a collecting knife set up to the surface of the roller *c* by the adjusting screws *f*, *f*. The workman continually takes the material as it collects behind this knife and passes it again between the rollers; he also collects the material from the table *g* beneath the rollers, and passes it repeatedly through the rollers until it is thoroughly blended, and the solvent is sufficiently evaporated to bring it to the required consistence; *h* is a pipe leading from the top and bottom of the casing to conduct away any solvent or vapour of solvent which escapes from the mixture to a cylinder containing chloride of calcium, and thence to a condensing apparatus. A fan maintains a partial vacuum in the casing, drying cylinder, and condenser, and so draws the vapours through the apparatus.

Parkes' Improvements in Preparing Compounds of Xyloline or Gun Cotton.

The chloride of calcium cylinder separates the vapour of water which results from the moisture in the gun cotton, and the condenser retains the solvent, and delivers it back into a suitable tank.

The compounds produced according to my Invention are to be used in 5 making various articles as heretofore, but when sheets of such compounds are to be produced rollers may be employed to roll out sheets directly, in place of spreading the compounds on surfaces and allowing the same to set thereon as has heretofore been practised, because the compounds could not be made stiff enough to roll out into sheets without the aid of a supporting fabric or 10 surface.

In witness whereof, I, the said Alexander Parkes, have hereunto set my hand and seal, this Seventh day of June, in the year of our Lord One thousand eight hundred and sixty-six.

ALEXANDER PARKES. (L.S.)

LONDON:
Printed by GEORGE EDWARD EYRE and WILLIAM SPOTTISWOODE,
Printers to the Queen's most Excellent Majesty. 1866.

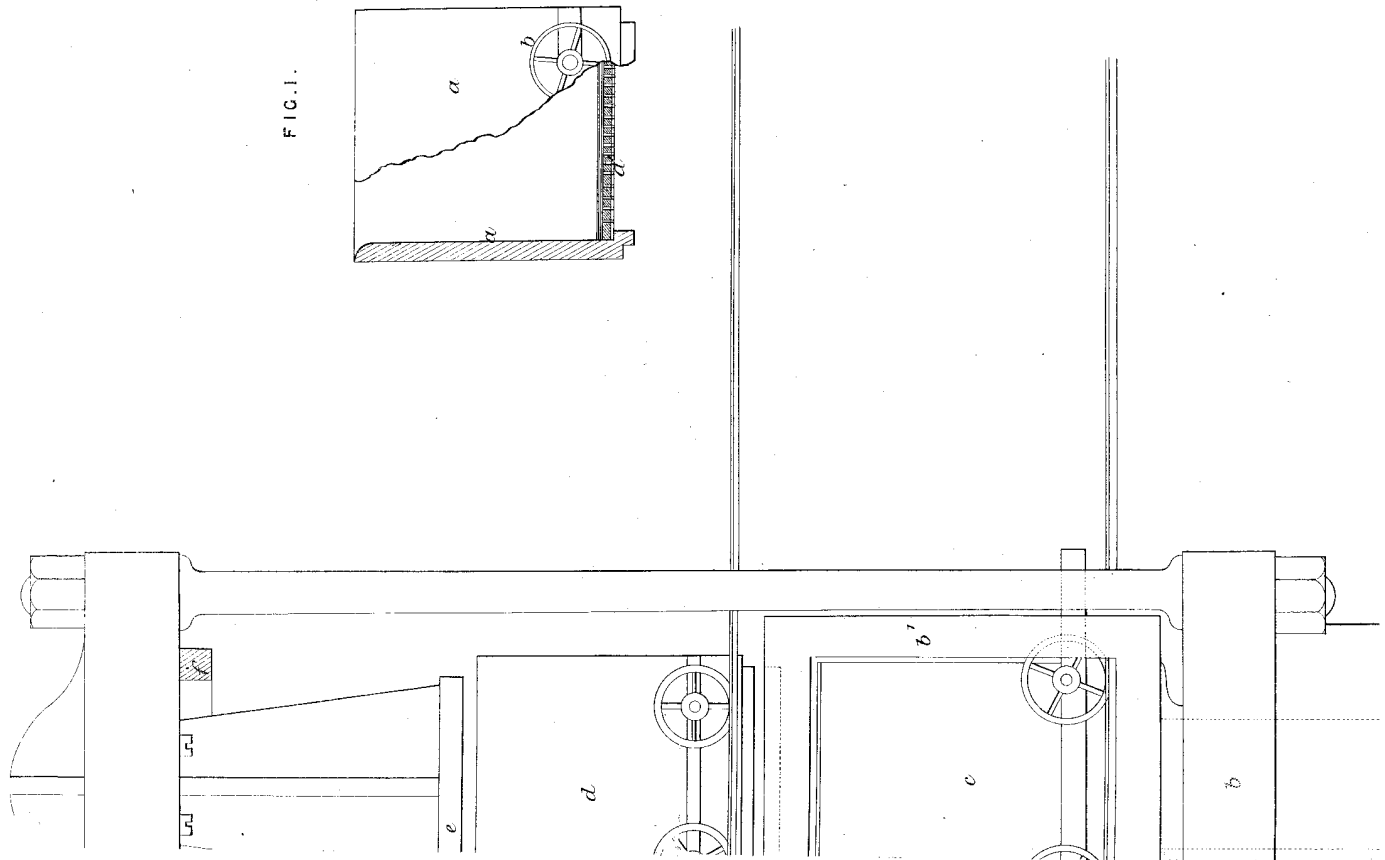


FIG. 1.

FIG. 4.

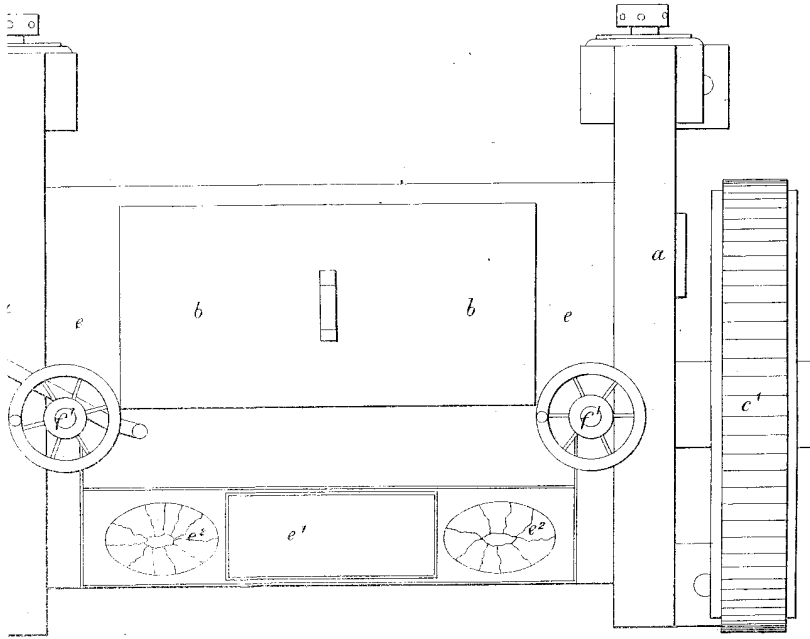
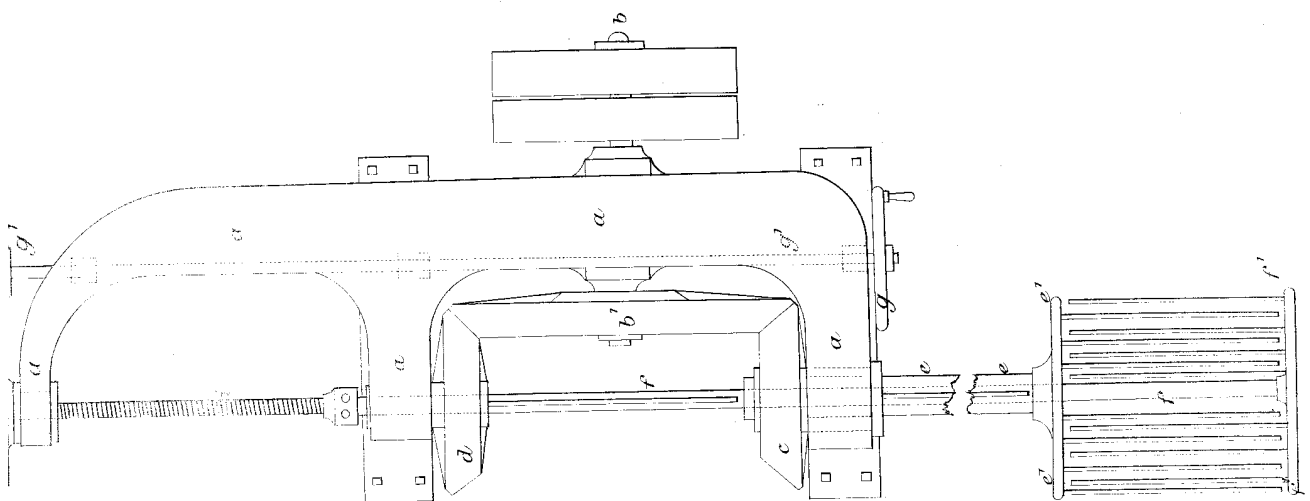
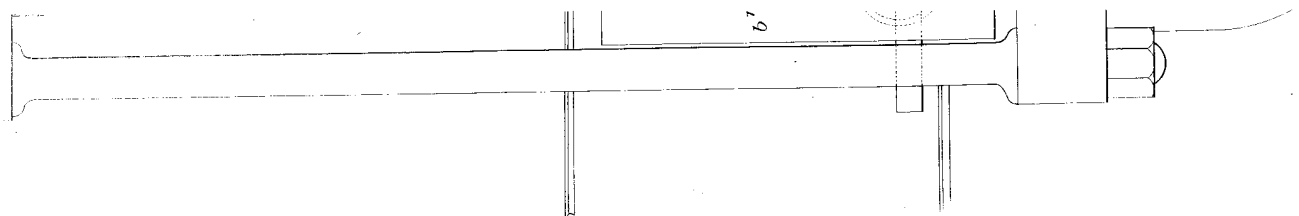
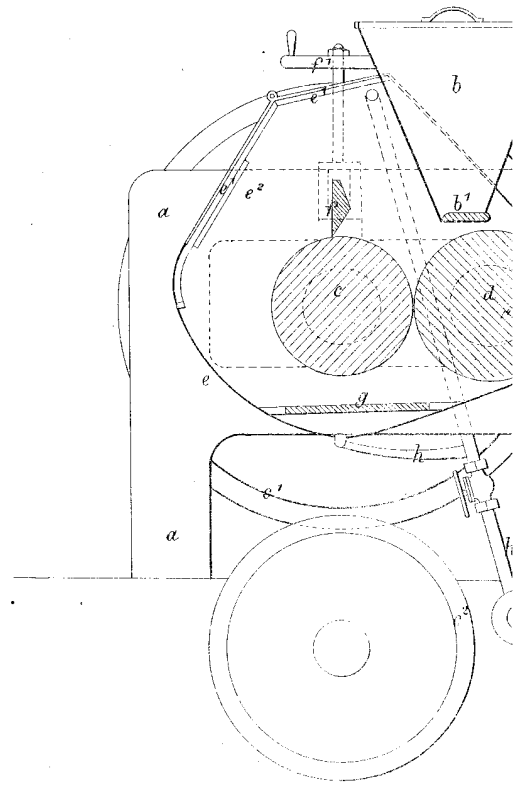


FIG. 5.





A.D. 1866, 19th OCTOBER. N° 2709.

Manufacture of Parkesine, &c.

LETTERS PATENT to Alexander Parkes, of Birmingham, in the County of Warwick, for the Invention of "IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF PARKESINE OR COMPOUNDS OF PYROXYLIN, AND IN THE PRODUCTION OF IMITATIONS OF IVORY AND PEARL."

Sealed the 12th April 1867, and dated the 19th October 1866.

PROVISIONAL SPECIFICATION left by the said Alexander Parkes at the Office of the Commissioners of Patents, with his Petition, on the 19th October 1866.

I, ALEXANDER PARKES, of Birmingham, in the County of Warwick, do hereby declare the nature of the said Invention for "IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF PARKESINE OR COMPOUNDS OF PYROXYLIN; AND IN THE PRODUCTION OF IMITATIONS OF IVORY AND PEARL," to be as follows:—

This Invention has for its object improvements in the manufacture of parkesine or compounds of pyroxylin, and in the production of imitations of ivory and pearl.

In manufacturing parkesine it is usual to evaporate the solvent in which the pyroxylin is dissolved.

Now according to my present Invention, in place of evaporating the solvent I remove it by precipitating the pyroxylin by means of water, mineral naphtha, or other liquid. In this way I obtain a semi-solid mass still containing a small quantity of solvent, which I pass through grinding rolls or other breaking machine mixed with other materials as heretofore, and work it up into sheets

FIG. 5.

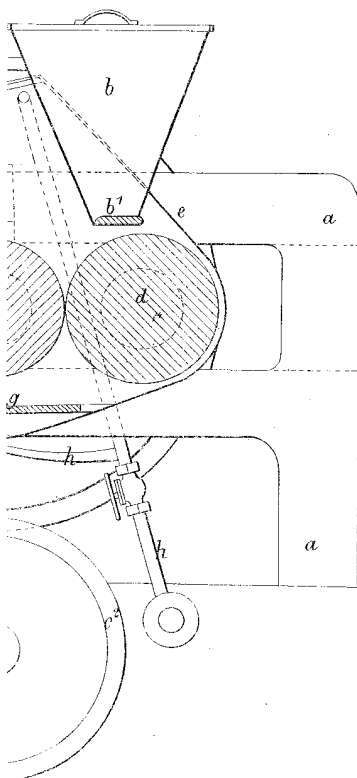
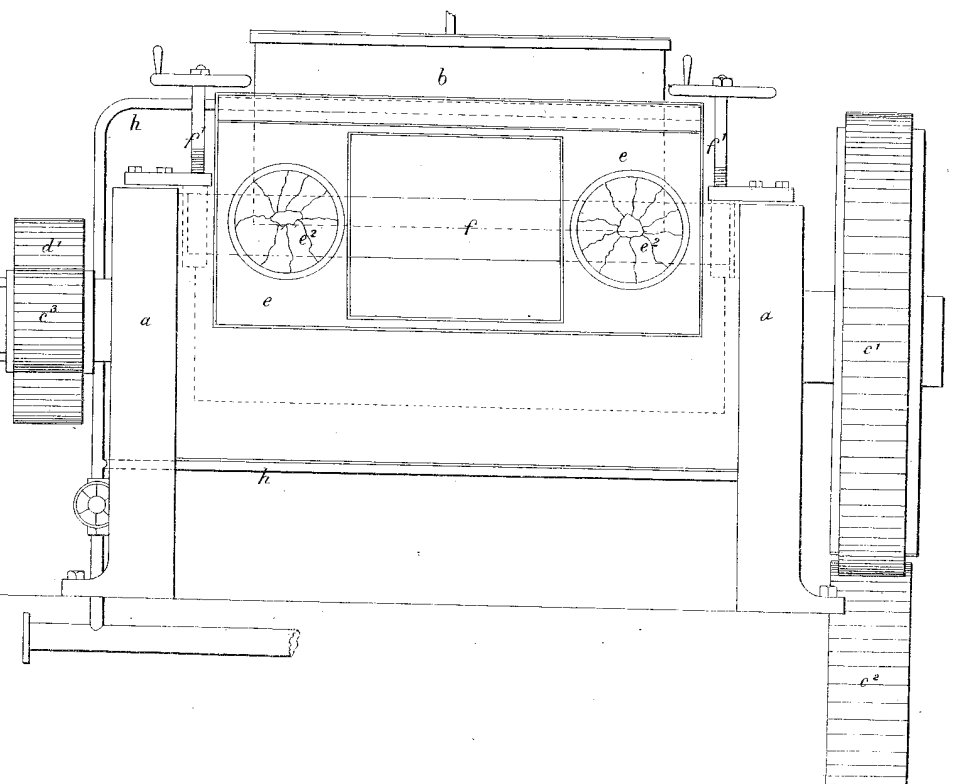


FIG. 6.



Parkes' Improvements in the Manufacture of Parkesine, &c.

or other forms. The solvent taken up by the water or other liquid is recovered by distillation or decantation.

In order to render parkesine unflammable I compound the pyroxylin with precipitated gelatine, such as is obtained by mixing a solution of gelatine with tannic or gallic acid or such like preparation.

In order to make an imitation pearl I combine fish scales (preferring such as are now used in making artificial pearls) with dissolved pyroxylin, and thus obtain a pearly lustrous material, coloring matters may also be added.

In order to produce an imitation ivory I combine films or sheets produced from dissolved pyroxylin rendered white and opaque by the addition of a suitable pigment with other films or sheets produced from dissolved pyroxylin without pigment. I form the films one on the other, working in geometric forms, so as to give a pleasing figure or grain where the built-up mass is cut; in this way a close imitation of ivory may be obtained. In working white parkesine, or parkesine of light colors, rollers coated with platinum should be employed, so that the manufacture may not be soiled in consequence of the action of the material on the metal rollers.

SPECIFICATION in pursuance of the conditions of the Letters Patent, filed by the said Alexander Parkes in the Great Seal Patent Office on the 18th April 1867.

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME, I, ALEXANDER PARKES, of Birmingham, in the County of Warwick, send greeting.

WHEREAS Her most Excellent Majesty Queen Victoria, by Her Letters Patent, bearing date the Nineteenth day of October, in the year of our Lord One thousand eight hundred and sixty-six, in the thirtieth year of Her reign, did, for Herself, Her heirs and successors, give and grant unto me, the said Alexander Parkes, Her special licence that I, the said Alexander Parkes, my executors, administrators, and assigns, or such others as I, the said Alexander Parkes, my executors, administrators, and assigns, should at any time agree with, and no others, from time to time and at all 30 times thereafter during the term therein expressed, should and lawfully might make, use, exercise, and vend, within the United Kingdom of Great Britain and Ireland, the Channel Islands, and Isle of Man, an Invention for "IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF PARKESINE OR COMPOUNDS OF PYROXYLIN, AND IN THE PRODUCTION OF IMITATIONS OF IVORY AND PEARL," upon the condition 35 (amongst others) that I, the said Alexander Parkes, my executors or adminis-

Parkes' Improvements in the Manufacture of Parkesine, &c.

trators, by an instrument in writing under my, or their, or one of their hands and seals, should particularly describe and ascertain the nature of the said Invention, and in what manner the same was to be performed, and cause the same to be filed in the Great Seal Patent Office within six 5 calendar months next and immediately after the date of the said Letters Patent.

NOW KNOW YE, that I, the said Alexander Parkes, do hereby declare the nature of the said Invention, and in what manner the same is to be performed, to be particularly described and ascertained in and by the following 10 statement thereof, that is to say:—

This Invention has for its object improvements in the manufacture of parkesine or compounds of pyroxylin, and in the production of imitations of ivory and pearl.

In manufacturing parkesine it is usual to evaporate the solvent in which 15 the pyroxylin is dissolved.

Now according to my present Invention, in place of evaporating the solvent I remove it by precipitating the pyroxylin by means of water, mineral naphtha, or other liquid. In this way I obtain a semi-solid mass still containing a small quantity of solvent, which I pass through grinding rolls or other breaking 20 machine, mix with other materials as heretofore, and work it up into sheets or other forms.

I prefer to proceed in the following manner:—The parkesine having been prepared in the manner now well understood, and as is described in the Specification of former Patents granted to me, by grinding together the pyroxylin 25 solvent and oil so as to make a plastic dough-like mass, I place it in a vessel containing a revolving agitator or beater, together with water or with mineral naphtha in the proportion, say, of one pound of the parkesine to a quart of liquid, and I set the agitator in motion so as completely to break up the parkesine in the liquid. After a short time I take out the parkesine which is 30 now in a curd-like form, and completely to separate the liquid I submit it to hydraulic pressure, the pressure, however, should not be excessive. It is convenient to place it in a vessel of cylindrical form, say, about 12 inches diameter, with a moveable and perforated bottom, which is covered with several layers of wire gauze. The vessel is filled with the curd-like parkesine 35 and a plunger is forced down upon it, and in this way a block like a cheese is produced; afterwards the block is rolled down between rollers heated internally by steam, and any pigment, color, or mineral matter which it is desired to incorporate with the parkesine is worked in by means of these rolls, the material being passed through and through until a perfect mixture is obtained.

Parkes' Improvements in the Manufacture of Parkesine, &c.

In some case I add pigments and mineral matter, before breaking the parkesine up in liquid to separate the solvent, and sometimes after the liquid treatment I at once press it into moulds of the form required. In this case the liquid employed is preferably mineral naphtha, as if water were used it might not be completely separated and might act prejudicially. The mineral naphtha employed should be as free as possible from smell. The solvent taken up by the water or other liquid is recovered by distillation, or if mineral naphtha be employed the greater part of it will separate on standing and may be decanted off.

In order to make an imitation pearl I, according to another part of my 10 invention, combine fish scales (preferring such as are now used in making artificial pearls) with dissolved pyroxilin, and thus obtain a pearly lustrous material, coloring matters may also be added. If it be desired to obtain a thin sheet or veneer of pearl-like material I use the pearl lustre in the portion of, say, one part to one hundred parts of pyroxilin. I first grind the 15 pyroxilin with solvent and oil to obtain a doughy mass in the usual way, and with this I mix the pearl lustre, then, as already described, I separate the solvent, and afterwards roll out the material into thin sheets by means of the heated rolls; or the material in this state may be moulded in moulds or otherwise shaped, as may be required. In many cases I do not separate the solvent 20 from the pearly parkesine, but I add a further quantity of solvent so as to obtain the material in a semi-liquid form, and I apply it with a brush or otherwise as a coating to surfaces, it may be of parkesine or of other material. When the compound is to be used in this way the proportion of pearl lustre should be considerably increased, more or less being used 25 according to the effect it is desired to produce. I would remark that any commercial pearl lustre may be employed, but I believe that the best suited for the purpose is that made in France from the scales of a fish called the "ablette." When colors are required dyes or stains, not pigments, should be employed; the aniline dyes are very suitable; the dyes or stains may be 30 added to the pyroxilin together with the solvent.

In order to produce an imitation ivory I, according to another part of my invention, combine films or sheets produced from dissolved pyroxilin rendered white and opaque by the addition of a suitable pigment with other films or sheets produced from dissolved pyroxilin without pigment. I form the films 35 one on the other, working in geometric forms, so as to give a pleasing figure or grain where the built-up mass is cut; in this way a close imitation of ivory may be obtained.

The following is the manner in which I prefer to proceed:—I prepare

Parkes' Improvements in the Manufacture of Parkesine, &c.

parkesine without any pigment or coloring matter, and taking every care to keep it as clear and as white as possible; when it is in a dough-like state I roll it out into sheets, say, a sixteenth of an inch thick, more or less; I also prepare another similar parkesine, but containing carbonate of strontia, say, 5 in the proportion of one part to two hundred parts of pyroxilin, and this also I roll out into thin sheets. From these sheets placed alternately the one over the other, I build up a block in any convenient manner, and according to the style of grain the artist desires to produce.

The following method is very suitable:—I lay a transparent or an opaque 10 sheet the one on the other, and I roll them up either on a mandril or without until a roll of some size is accumulated, then I take the roll (the mandril, if any, having been drawn out), twist it and pass it through the hot rollers, and roll it down into a slab suitable for cutting, say, knife handles or any articles it may be desired to produce; or the sheets may be accumulated on a large 15 roller and cut off from it in strips, and the strips slightly twisted and rolled down into slabs, or many other similar methods may be resorted to.

In working white parkesine, or parkesine of light colors, I, according to another part of my invention, employ rollers coated with platinum, so that the manufacture may not be soiled in consequence of the action of the material 20 on the metal rollers. The interior of the roller may conveniently be made of a hard bronze, or of iron or steel, and have a minute thread or small grooves cut all over the circumference, then a tube of platinum is placed over it, and together they are by heavy pressure forced through a steel dye of somewhat smaller diameter than the tube of platinum, and in this way the coating tube is nipped 25 firmly on to the bronze interior. A coating of platinum one-sixteenth of an inch thick will be very durable. Such rollers are especially required in working the pearl and ivory parkesine herein-before referred to, and also parkesine of light colors, which should as far as possible be kept out of contact with other metals, porcelain and glass vessels and instruments being used in working it 30 as far as the nature of the operation admits.

In witness whereof, I, the said Alexander Parkes, have hereunto set my hand and seal, this Eighteenth day of April, in the year of our Lord One thousand eight hundred and sixty-seven.

ALEXANDER PARKES. (L.S.)

LONDON:

Printed by GEORGE EDWARD EYRE and WILLIAM SPOTTISWOODE,
Printers to the Queen's most Excellent Majesty. 1867.



A.D. 1868, 16th May. N° 1614.

Manufacture of Parkesine, &c.

LETTERS PATENT to Alexander Parkes, of Liverpool Street, Birmingham,
for the Invention of "IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF PARKESINE
OR COMPOUNDS OF PYROXYLIN TO RENDER SUCH MATERIALS MORE SUITABLE FOR
MAKING BILLIARD BALLS, AND FOR OTHER PURPOSES."

Sealed the 28th October 1868, and dated the 16th May 1868.

PROVISIONAL SPECIFICATION left by the said Alexander Parkes at
the Office of the Commissioners of Patents, with his Petition, on the
16th May 1868.

I, ALEXANDER PARKES, of Liverpool Street, Birmingham, do hereby
5 declare the nature of the said Invention for "IMPROVEMENTS IN THE MANU-
FACTURE OF PARKESINE OR COMPOUNDS OF PYROXYLIN TO RENDER SUCH MATERIALS
MORE SUITABLE FOR MAKING BILLIARD BALLS, AND FOR OTHER PURPOSES," to be as
follows:—

This Invention has for its object improvements in the manufacture of
10 parkesine or compounds of pyroxylin to render such materials more
suitable for making billiard balls, and for other purposes.

A.D. 1868.—N° 1614.

Provisional
Specification.

Parkes' Improvements in the Manufacture of Parkesine, &c.

In order to produce a white material without increasing unduly the
specific gravity of the compound I mix with the dissolved pyroxylin
and other matters commonly used in the manufacture of parkesine white
starch, either such as is manufactured commercially from wheat, rice,
potatoes, and other matters, or such as are known as arrowroot, tapioca, 5
or it may be other amylaceous substances. Or in some cases I use
wheaten flour or white flour of other grain. Or I take cotton, grind it
and bleach it with chloride of lime or other suitable bleaching material,
and the ground fibre so prepared I compound with the dissolved pyroxylin
and other matters.

In order to remove from articles made of parkesine the solvent
remaining in the material, and which whilst it is suffered to remain
gives a slight odour to the articles and renders them liable to shrink
slightly in the course of time, I season such articles (usually in a partly
manufactured state) by soaking the articles in a liquid which will 15
dissolve out the solvent, but without affecting the pyroxylin; such
liquids as bi-sulphide of carbon, chloride of carbon, and benzole are
suitable. The articles being so soaked are afterwards placed in a vessel
from which the air is exhausted, and so the curing liquid which had
entered into the pores of the material is drawn out and it is condensed 20
and recovered.

SPECIFICATION in pursuance of the conditions of the Letters Patent
filed by the said Alexander Parkes in the Great Seal Patent Office
on the 16th November 1868.

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME, I, ALEXANDER 25
PARKES, of Liverpool Street, Birmingham, send greeting.

WHEREAS Her most Excellent Majesty Queen Victoria, by Her
Letters Patent, bearing date the Sixteenth day of May, in the year of
our Lord One thousand eight hundred and sixty-eight, in the thirty-
first year of Her reign, did, for Herself, Her heirs and successors, give 30
and grant unto me, the said Alexander Parkes, Her special licence that
I, the said Alexander Parkes, my executors, administrators, and assigns,
or such others as I, the said Alexander Parkes, my executors, adminis-

Parkes' Improvements in the Manufacture of Parkesine, &c.

trators, and assigns, should at any time agree with, and no others, from time to time and at all times thereafter during the term therein expressed, should and lawfully might make, use, exercise, and vend, within the United Kingdom of Great Britain and Ireland, the Channel Islands, and Isle of Man, an Invention for "IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF PARKESINE OR COMPOUNDS OF PYROXYLIN TO RENDER SUCH MATERIALS MORE SUITABLE FOR MAKING BILLIARD BALLS, AND FOR OTHER PURPOSES," upon the condition (amongst others) that I, the said Alexander Parkes, my executors or administrators, by an instrument in writing under my, or 10 their, or one of their hands and seals, should particularly describe and ascertain the nature of the said Invention, and in what manner the same was to be performed, and cause the same to be filed in the Great Seal Patent Office within six calendar months next and immediately after the date of the said Letters Patent.

15 **NOW KNOW YE**, that I, the said Alexander Parkes, do hereby declare the nature of the said Invention, and in what manner the same is to be performed, to be particularly described and ascertained in and by the following statement thereof, that is to say :—

This Invention has for its object improvements in the manufacture of 20 parkesine or compounds of pyroxylin to render such materials more suitable for making billiard balls and for other purposes.

In order to produce a white material without increasing unduly the specific gravity of the compound I mix with the dissolved pyroxylin and other matters commonly used in the manufacture of parkesine white 25 starch either such as is manufactured commercially from wheat, rice, potatoes, and other matters, or such as are known as arrowroot, tapioca, or it may be other amylaceous substances. Or in some cases I use wheaten flour or white flour of other grain. Or I take cotton, grind and bleach it with chloride of lime or other suitable bleaching material, and the 30 ground fibre so prepared I compound with the dissolved pyroxylin and other matters.

In order to remove from articles made of parkesine the solvent remaining in the material, and which whilst it is suffered to remain gives a slight odour to the articles, and renders them liable to shrink 35 slightly in the course of time, I season such articles (usually in a partly-manufactured state) by soaking the articles in a liquid which will

Parkes' Improvements in the Manufacture of Parkesine, &c.

dissolve out the solvent, but without affecting the pyroxylin; such liquids as bi-sulphide of carbon, chloride of carbon, and benzole are suitable. The articles being so soaked are afterwards placed in a vessel from which the air is exhausted, and so the curing liquid which had entered into the material is drawn out, and it is condensed and recovered. 5

My improvements in the manufacture of white parkesine billiard balls or other articles consists in the combination of starch, flour, arrowroot, amylaceous substances, ground bleached cotton fibre, mixed with dissolved pyroxylin or zyloidine or compounds of pyroxylin.

I find the following proportion of either of the above-named substances 10 combined with dissolved pyroxylin or its compounds will answer very well for billiard balls :—100 parts of pyroxylin dissolved, ground, and strained as in the usual way of manufacturing parkesine; 300 to 500 parts usual solvent (alcohol 100 parts, mineral naphtha 50 parts), or other solvent; 100 to 150 parts arrowroot or starch; 50 to 100 parts best 15 zinc white. The solid matters are added to the plastic solution of pyroxylin and placed in a closed rolling or grinding apparatus; the rollers heated by steam passing through them (as described in my former Patents for the manufacture of pyroxylin or its compounds); the combination is ground up until most of the solvent of the pyroxylin is 20 driven off by the heated rollers; the solvent is recovered by conveying it through pipes connected with the enclosed rolling apparatus and a Liebig condenser (also described in former Patents); the mass is now about as stiff as clay, and may be moulded into the shape of balls or rolled into sheets or other forms, and is put in a warm place for 25 seasoning; when well seasoned the balls may be finished by turning, and will be of a very good clear white colour, and many other articles may be made of these compounds of starch, which look very much like ivory, and when the specific gravity is required to be lighter I find it best to employ as much of the amylaceous substances as possible, being 30 of less specific gravity than oxide of zinc or other metallic colouring matters usually used in the manufacture of white parkesine, and ground bleached cotton fibre may be ground up with plastic pyroxylin in proportion of 100 parts of the cotton to 300 parts pyroxylin paste to produce white parkesine.

If desirable to make parkesine of other colours with the amylaceous

Parkes' Improvements in the Manufacture of Parkesine, &c.

substances or ground cotton I add the required colour at the same time with the other substances and grind them up therewith.

In witness whereof, I, the said Alexander Parkes, have hereunto set my hand and seal, this Sixth day of November, in the year of our Lord One thousand eight hundred and sixty-eight.

ALEXANDER PARKES. (L.S.)

LONDON:

Printed by GEORGE EDWARD EYRE and WILLIAM SPORTSWOOD,
Printers to the Queen's most Excellent Majesty. 1868.

United States Patent Office.

JOHN W. HYATT, JR., OF ALBANY, NEW YORK.

Letters Patent No. 76,765, dated April 14, 1868.

IMPROVEMENT IN COMPOSITIONS FOR BILLIARD-BALLS AND OTHER ARTICLES.

The Schedule referred to in these Letters Patent and making part of the same.

TO ALL WHOM IT MAY CONCERN:

Be it known that I, JOHN W. HYATT, JR., of the city and county of Albany, and State of New York, have invented a new and improved Process for Manufacturing Billiard-Balls and other Articles: and I do hereby declare that the following is a full and exact description thereof.

The nature of my invention consists in the manner in which I produce a composition for the manufacture of billiard-balls and other like articles.

My improved process is as follows: First, I take paper-pulp, thoroughly saturated with water, so that it is in a semi-fluid condition. While in this condition I mix with it the flour of gum-shellac, or any other similar feasible water-proof gum, by thoroughly stirring them together. The proportions of the gum to the paper-pulp are about equal in quantity by weight in a dry state. When thoroughly mixed, the next step in the process is to separate the water from the composition by pressure, applied in any suitable or convenient manner, but so as to bring the composition nearly into the shape or form desired. The composition is next placed in a die or mould heated sufficiently to cause the gum to melt or fuse, so as to cement perfectly the fibres of the pulp together. While in this melted or fused state, the composition is subjected to a high degree of pressure, sufficient to make the composition solid, and is allowed to cool under such pressure. The specific gravity of the composition may be adjusted by the addition of white lead, or any suitable pigment, to the gum, &c.

To color the composition, the pulp may be colored as desired before use, or aniline red, or other coloring-matter which will dissolve in alcohol, may be used by dissolving the same, and immersing the ball or other article in the solution until the desired color is obtained; or, the pigment thus prepared, may be applied with a brush. In this manner a billiard-ball or other similar article, may be prepared, having the necessary hardness, elasticity, durability, and finish of the common ivory ball.

To form this composition, I reduce to a fine dust or powder the gum, or other cementing-substance used, to enable me to mix the same most thoroughly with the paper-pulp, as any other method of admixture will not answer the purpose so well. To manufacture a perfect article, it is essential that the fibres of the pulp should be most completely cemented together. By pulverizing the gum, as above described, I am enabled to produce a perfect admixture of the gum and pulp, and to produce the desired result.

Having thus described my said improvement, by which I produce a composition billiard-ball, I will proceed to state my claim.

I do not claim the simple admixture of gum-shellac and paper-pulp, for the purpose of producing a composition, or the simple admixture of any other similar gum with paper-pulp, but

What I do claim as my invention, and what I desire to secure by Letters Patent, is—

1. My improved method of producing such mixture by first pulverizing the gum, as above described, and then mixing the same with paper-pulp, in the manner and for the purpose above described.
2. I claim the billiard-ball, or other article of manufacture, produced from such composition, substantially in the manner and for the purpose above described.

Witnesses:

JOEL TIFFANY,
WILLIAM STORE.

JOHN W. HYATT, JR.

UNITED STATES PATENT OFFICE.

JOHN W. HYATT, JR., OF ALBANY, NEW YORK, ASSIGNOR TO THE HYATT MANUFACTURING COMPANY, OF SAME PLACE.

IMPROVED MOLDING COMPOSITION TO IMITATE IVORY AND OTHER SUBSTANCES.

Specification forming part of Letters Patent No. 88,633, dated April 6, 1893; antedated March 25, 1893.

To all whom it may concern:

Be it known that I, JOHN W. HYATT, JR., of the city and county of Albany and State of New York, have invented a new and useful Improvement in Molding Compositions; and I do hereby declare that the following is a full, clear, and exact description of the method of compounding and using the same.

The object of my invention is to produce a composition which is adapted for being molded into a variety of useful forms, while in a dry state, or as free as possible from moisture, and which, when properly molded, as will be hereinafter explained, will serve as a good substitute for ivory in the manufacture of billiard balls, and balls or articles of various descriptions, wherein it is desired to obtain toughness, hardness, and elasticity, as will be hereinafter explained.

The following is a description of my improved molding composition, and a method of using it.

Take any kind of fibrous vegetable, animal, or even mineral matter, such, for instance, as paper, leather-chips, or asbestos, and reduce the same to a very fine state, so that the fibers can be intimately and thoroughly mixed with a pulverized substance.

I have been very successful in the use of paper-pulp or paper reduced by grinding to a very fine flock, but do not confine myself to the use of this substance, as almost any fibrous substance will answer the purpose when properly reduced. I also use gum-shellac, or any other solid, fusible, and adhesive gum or substance, which may be found to answer the required purpose, and reduce the same to a very fine powder.

This cement I thoroughly intermix with the fibrous substance, both being in as dry a state as possible.

The proportions of the cementing substance to the fibrous material are about equal in quantity by weight, although I do not confine myself to these proportions, as they will vary according to the solidity and strength required of the molded articles.

In the process of molding this composition

in useful forms, I apply heat and pressure. The heat is designed to fuse the shellac or other cementing substance used in the compound, and to cause it to cement the small fibers firmly together, and form a solid homogeneous body, and to this end such a degree of heat as will effect this result should be applied. The pressure, which is applied simultaneously with the heat, is designed to compress and pack together the fibers throughout the mass, and thus produce a very dense body. It is also important during the operation of molding to keep the article under pressure until it has set, or, in other words, until the fusible cement is cool and hard. This will prevent expansion, and cause the article or object molded to retain the required shape and size.

If desirable, the specific gravity of the article or articles can be regulated by the use of white lead or other suitable pigment mixed in suitable quantities with the compound before it is molded.

While I do not confine myself to any particular construction or form of mold in which to produce different articles of my composition, I prefer to adopt molds which are made sectional, and so that the composition can be compressed in different directions, thereby causing the fibers to arrange themselves so as to afford, when cemented together, the greatest degree of strength to the object when molded.

I do not claim, broadly, a molding composition consisting of a fibrous matter and a fusible cement, as such substances have heretofore been compounded, but not in the manner herein set forth.

From the foregoing description it may be apparent that if my dry compound is subjected to heat and pressure simultaneously, a perfect union between the respective dry particles will take place from center to circumference of the ball being molded, for the reason that the different fine or ground substances thereof attain a relation to one another when dry which they cannot attain when plastic and sticky. Besides this, the action of heat and

pressure upon such a plastic mass is not, during the act of molding, sufficient to dry the article from center to circumference, and consequently when the article is removed and allowed to dry, not under pressure, it becomes porous about the center, and is very readily cracked or broken. This is not so when the compound is molded dry, for the heat simply liberates and softens the shellac sufficiently to make it serve as a cementing agent upon nearly every particle of matter composing the compound.

JOHN W. HYATT, JR.

Witnesses:

R. V. CAMPBELL,
JULIUS HINSON.

UNITED STATES PATENT OFFICE.

JOHN W. HYATT, JR., OF ALBANY, NEW YORK, AND ISAIAH S. HYATT, OF ROCKFORD, ILLINOIS.

IMPROVED METHOD OF MAKING SOLID COLLODION.

Specification forming part of Letters Patent No. 91,341, dated June 15, 1869.

To all whom it may concern:

Be it known that we, JOHN W. HYATT, JR., of the city of Albany, in the State of New York, and ISAIAH S. HYATT, of the city of Rockford, in the State of Illinois, have invented a new and useful Method of Making Solid Colloidion, or compounds of pyroxyline; and we do hereby declare the following specification to be a true and exact description of the nature of our invention.

Our convention consists of a new and improved method of manufacturing solid colloidion and its compounds; its essential feature being the employment of a very small quantity of either or other appropriate solvent, and dissolving pyroxyline therewith, under a heavy pressure, so that a comparatively hard and solid product is obtained, with great economy of solvents and saving of time.

The following description will enable others skilled in the art to use our process:

We place soluble cotton, pyroxyline, or prepared cellulose into a strong cylinder or suitably-shaped mold. With the pyroxyline may be mixed ivory-dust, bone-dust, asbestos, flake-white, or any other desirable substance, according to the nature of the product required.

This compound is then pressed into a tolerably compact mass by means of a plunger in the cylinder, or by a movable part of the mold. The plunger to said cylinder or part of the mold is then retracted to give room for the ether or other solvent. The proportion of the solvent to the pyroxyline is as five to ten, seven to ten, or equal parts, by weight, according to the nature and proportions of the compound. When the pyroxyline is used alone, from one-half to three-fourths, by weight, of solvent will be sufficient; but when ivory-dust or other material is added, a somewhat greater proportion of solvent will be required, which can readily be determined by trial. After the plunger to the cylinder or part of the mold has been retracted, as aforesaid, the

solvent is poured or forced in through a hole, which is then closed, and the plunger or movable part of the mold is immediately forced against the contents with great power—a pressure of from five to twenty tons per square inch being required to produce the best results. The pressure must be applied quickly, so that the solvent will be forced into contact with every particle of the pyroxyline before the dissolving process has time to commence. This, however, may be varied according to the degree of activity of the solvent employed. The cylinder or mold must be made or packed to work so closely that none of the solvent can escape the pressure. Other mechanical means may be employed equivalent to the foregoing, and we do not confine ourselves to the precise apparatus described.

The product is then taken out of the cylinder or mold, and will be found to be hard and solid, of uniform quality throughout, and liable to only a very slight degree of shrinkage, because of the very small proportion of volatile elements which it contains.

After the solid compound thus formed is taken out of the cylinder or mold, and before it thoroughly seasons, we subject it, in the manufacture of many articles, to additional pressure in molds, whereby it is caused to conform perfectly with all the configurations of the mold.

Having thus described our invention, what we claim, and desire to secure by Letters Patent, is—

1. Dissolving pyroxyline under pressure, substantially as described.
2. Dissolving pyroxyline under pressure, when combined with ivory-dust or other material, substantially as described.

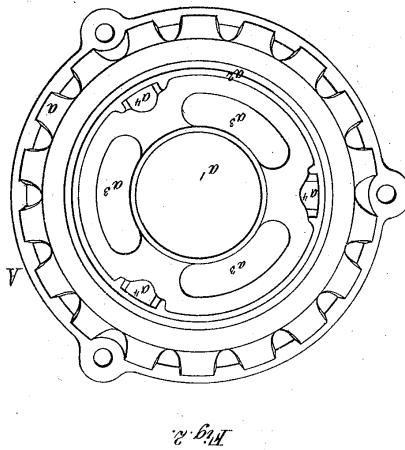
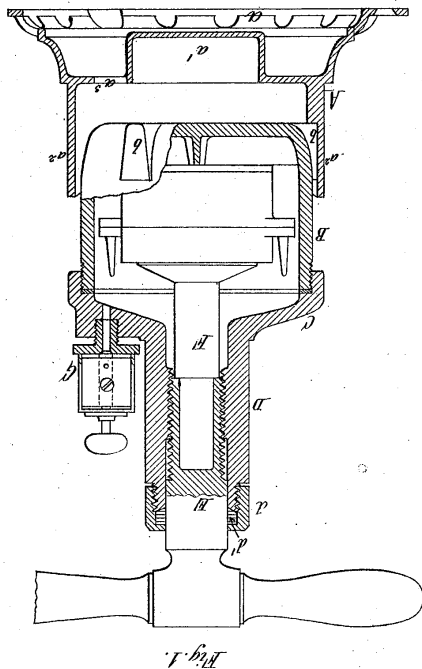
JOHN W. HYATT, JR.
ISAIAH S. HYATT.

Witnesses:
HENRY DEITZ,
C. M. HYATT.

I. S. & J. W. HYATT. Apparatus and Processes for Molding Celluloids and the Compounds of Pyroxyline.

Patented June 23, 1874.

No. 152,232.



*I. Smith Hyatt
John W. Hyatt, Jr. Inventors
by Jay Hyatt
Atty.*

UNITED STATES PATENT OFFICE.

I. SMITH HYATT AND JOHN W. HYATT, OF NEWARK, NEW JERSEY, ASSIGNORS
TO THE CELLULOID MANUFACTURING COMPANY, OF SAME PLACE.

IMPROVEMENT IN APPARATUS AND PROCESSES FOR MOLDING CELLULOIDS AND THE COMPOUNDS
OF PYROXYLINE.

Specification forming part of Letters Patent No. 1,522,232, dated June 23, 1874; application filed
May 25, 1874.

To all whom it may concern:

Be it known that we, I. SMITH HYATT and JOHN W. HYATT, of Newark, in the county of Essex and State of New Jersey, have invented certain Improvements in Apparatus and Processes for Molding Celluloid and the Compounds of Pyroxyline, of which the following is a specification:

Our invention relates to the treatment of such compounds of converted vegetable fibers as become plastic under heat, so as to permit the same to be molded when in that state, and especially "celluloid," which is a term used as a trade-mark, and applied to a compound produced and manufactured under Letters Patents Nos. 105,338, 113,055, and 133,229, and dated, respectively, July 12, 1870, March 28, 1871, and November 19, 1872.

The inflammable nature of this material, and the ordinary compounds of pyroxyline, when raised to too high a degree of heat, in connection with other peculiar qualities, distinguish these compounds from others, so as to require, in the molding of articles therefrom, a more or less special manipulation thereof.

The molding of these compounds, or such of them as become plastic under heat, has heretofore been accomplished by placing the material in molds, (usually metallic,) and then heating the molds in an oven, or on steam-tables, whereby the material is subjected to a dry heat.

The first part of our invention consists in subjecting the material, in porous or other suitable molds, to the direct action of steam, which not only heats and softens the mass with great facility, but, by excluding the heated air therefrom, and immersing the material in steam, diminishes to a great degree the liability of combustion taking place, while it absorbs more or less of the volatile solvents remaining in the material. The second part of our invention consists in molding celluloid and the compounds of pyroxyline in a closed vessel supplied with steam, in contact with the molds and material, and provided with a safety-valve, so adjusted as to automatically regulate the pressure and temperature within the

vessel, thereby dispensing with the use of a thermometer, and preventing the overheating of the material, and also preventing the bursting of the vessel, in case combustion should from any cause ensue, by the means provided for the escape of the gases resulting therefrom. The third part of our invention consists in the combination, with the vessel in which the molds are placed, of a heater arranged under the same, and provided with an open receptacle for the heating liquid, and apertures for the admission of air to support combustion, the whole being constructed as herein described.

In the accompanying drawings, Figure 1 is a vertical section of an apparatus adapted for molding plates and other small articles. Fig. 2 is a top plan view of the heater.

Like letters of reference designate like parts in each of the figures.

A is the heater, consisting of a suitable base, *a*, for supporting and securing the heater to a bed or table. The cup *a'* for holding the alcohol or other heating liquid, and the shield *a''* for inclosing the bottom or lower portion of the steam or other vessel B, in which the molds and material are heated, all cast together in one piece. *a'* are apertures, for the admission of air above the cup, the air being admitted under the base in any suitable manner. The shield *a''* is provided with vertical grooves *a'''* in its inner surface to receive the lugs *b* on the vessel B, by which the latter is supported at the proper height and prevented from turning in the heater. C is a screw-cap or cover for the vessel B, provided with a sleeve, D, having a screw-cap, *d*, and stuffing-box *d'*, through which passes the screw E, which works in a thread on the inside of the sleeve D. The lower end of this screw is provided with a cylindrical socket in which it fits, and by which the upper end of the platen or plunger F, by which the molds properly supported in the vessel B are forced together. G is a safety-valve, which may be of any suitable construction, adjusted to sustain such a pressure of steam as will correspond with the temperature required in the vessel. The temperature required will vary somewhat according to the

1,522,232

2

quality and condition of material. The more thoroughly seasoned or dried the material the greater the temperature required.

For molding celluloid this temperature ranges from 215° to 300° Fahrenheit, and consequently, requires a pressure of from that of the atmosphere to sixty-four pounds above.

The material to be molded is placed within the molds until softened, when the molds are gradually forced together in the ordinary manner.

What we claim as our invention is—

1. Subjecting celluloid and the compounds of pyroxyline, placed in porous or other suitable molds, to the action of steam applied in direct contact therewith during the molding process, substantially as and for the purpose hereinbefore set forth.

2. Molding celluloid and the compounds of pyroxyline, in a closed vessel supplied with steam, and provided with a safety-valve adjusted to automatically regulate the pressure and the temperature within the vessel, substantially as and for the purpose hereinbefore set forth.

3. The combination, with the heating vessel, of the heater A, provided with cup *a'* and air-apertures *a''*, as and for the purpose herein shown and described.

I. SMITH HYATT.
JOHN W. HYATT.

Witnesses to both signatures:
M. C. LEEFERTS,
S. M. THOMPSON.

N^o 9676



A.D. 1894

Date of Application, 17th May, 1894

Complete Specification Left, 14th Feb., 1895—Accepted, 23rd Mar., 1895

PROVISIONAL SPECIFICATION.

Manufacture of Cellulose Acetate.

We, CHARLES FREDERICK CROSS and EDWARD JOHN BEVAN both of No. 4, New Court, Carey Street in the County of London, Analytical and Consulting Chemists, do hereby declare the nature of this invention to be as follows:—

5 This invention relates to the manufacture of a certain intermediate product consisting of cellulose and zinc acetate, and to the manufacture of cellulose acetate by treatment of the said intermediate product.

For this purpose, cellulose hydrate is thoroughly mixed with zinc acetate solution, and the mixture, dried and dehydrated, constitutes the intermediate product above referred to.

10 This intermediate product is then treated at a moderate temperature with acetyl chloride (which may be diluted with a little anhydrous chloroform or ethyl acetate) and the product of the reaction is thoroughly washed and dried. In order to separate unattacked cellulose from the cellulose acetate, the latter is dissolved off by chloroform, giving a solution of cellulose acetate, from which the solvent may be evaporated.

Dated this 17th day of May 1894.

ABEL & IMRAY,
Agents for the Applicants.

20

COMPLETE SPECIFICATION.

Manufacture of Cellulose Acetate.

We, CHARLES FREDERICK CROSS, and EDWARD JOHN BEVAN, both of No. 4, New Court, Carey Street, in the County of London, Analytical and Consulting Chemists, do hereby declare the nature of this invention and in what manner the same is to be performed to be particularly described and ascertained in and by the following statement:—

This invention relates to the manufacture of cellulose acetate from a certain intermediate product, consisting of cellulose and zinc acetate in a state of combination or of intimate mixture.

30 To prepare this intermediate product, we take cellulose in one of its hydrated forms which, as is well known, can be obtained by precipitation from the solution of cellulose in zinc chloride or cuprammonium solutions, or from the solution obtained by treatment of crude cellulose with caustic alkali and carbon disulphide, as described in the Specification of the Patent No. 8700 of 1892. The cellulose hydrate obtained in any of the above ways is added to and thoroughly mixed with a concentrated solution of zinc acetate in the proportion of from one to two equivalents of zinc acetate to one equivalent of the cellulose, that is to say about 150 parts by weight of the crystallised zinc acetate (weighed before solution) to 100 parts by weight of the dry cellulose contained in the cellulose hydrate. The mixture, after thorough incorporation of its ingredients, is dried and then dehydrated by heating it to 110°C. The dry dehydrated substance is the intermediate product

[Price 8d.]

N^o 9676.—A.D. 1894.

Cross and Bevan's Manufacture of Cellulose Acetate.

which is employed, according to this invention, for the manufacture of cellulose acetate.

For this purpose it is finely powdered and carefully mixed by successive doses with a definite quantity of acetyl chloride, the mixture being stirred and cooled so that the temperature is kept below 30° C. until the whole of the acetyl chloride is added; the quantity taken being calculated at two molecular equivalents (that is 2, C₂H₅O, Cl) to one equivalent of the zinc acetate that is [Zn (OC₂H₅O₂)] in the intermediate product. The agitation is continued until the reaction is completed, care being taken to prevent the temperature from rising above 30° C. The product of the reaction is treated with water and dried.

In order to separate residues of unattacked cellulose from the cellulose acetate, the dried product is treated with solvents, such as chloroform, which dissolve the cellulose acetate but not the cellulose itself.

The solution of cellulose acetate is filtered or clarified by long standing and the 15 solution filtered or poured off from the insoluble matter may then be used.

The acetyl chloride used in the process may be diluted with chloroform or ethyl acetate (free from water and alcohol) in order to moderate the reaction and the resulting temperature.

The product closely resembles the cellulose nitrates in physical properties but of 20 course from its constitution is non explosive.

From its solution in chloroform it is obtained in transparent films or sheets according to the thickness of the layers evaporated. Hence it may be used as a substitute for collodion in many applications, such as surgical work, to supply a temporary and artificial skin, or in closing down bandages; also as a varnish in special cases where collodion varnish is now used. The product itself is of course solid and takes various forms, according to the way in which it is prepared; it may also be obtained in lumps, or, as described, viz. in transparent sheets and films. It also has the property of mixing or combining with oils in suitable solvents of both. It holds the oils in such a way as to give films of much softer texture without any loss of transparency and only a slightly diminished lustre.

Having now particularly described and ascertained the nature of this invention and in what manner the same is to be performed, we declare that what we claim is:—

1. The manufacture of an intermediate product consisting of cellulose and zinc acetate by mixing cellulose hydrate with zinc acetate solution, drying and dehydrating the compound, substantially as described.

2. The manufacture of cellulose acetate, by treating with acetyl chloride the intermediate product manufactured as above set forth, washing the crude product of the reaction, pressing and drying, treating the dried substance with chloroform or other solvent, whereby a solution of cellulose acetate is obtained free from cellulose, and finally, evaporating the solvent, substantially as described.

Dated this 14th day of February 1895.

ABEL & IMRAY,
Agents for the Applicants.

London: Printed for Her Majesty's Stationery Office, by Darling & Son, Ltd.—1895

UNITED STATES PATENT OFFICE.

ARTHUR EICHENGRÜN, OF BERLIN, GERMANY, ASSIGNOR, BY MESNE ASSIGNMENTS, TO AMERICAN CELLULOSE COMPANY (INC.), OF NEW YORK, N. Y., A CORPORATION OF NEW YORK.

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF NONINFLAMMABLE CELLULOID.

1,420,024.

Specification of Letters Patent.

Patented June 20, 1922.

No Drawing. Application filed November 23, 1910, Serial No. 593,773. Renewed August 31, 1921.

Serial No. 487,240.

(GRANTED UNDER THE PROVISIONS OF THE ACT OF MARCH 3, 1921, 41 STAT. L. 1133.)

To all whom it may concern:

Be it known that I, Arthur Eichengrün, a citizen of the German Empire, and a resident of Berlin, in the Empire of Germany, have invented certain new and useful improvements in a Process for the Production of Noninflammable Celluloid (for which I have filed application in Germany Nov. 29, 1909); and I do hereby declare that the following is a full, clear, and exact description thereof.

It has been pointed out for some time that the non-inflammable acetyl cellulose ought to be suitable on account of its similarity to nitro-cellulose for producing celluloid-like but non-inflammable masses. However, the experiments made in this direction have not yet led to a definite result, although a series of camphor substitutes have become known, 20 which in connection with acetyl cellulose appear suitable to give celluloid-like masses. The reason for the failure of these experiments lies in the fact that when melting acetyl cellulose with camphor substitutes 25 with or without the employment of pressure, and in the cold or in the hot state, such large amounts of camphor substitutes had to be taken for dissolving the acetyl cellulose, that the mass thus obtained was plastic but not hard and resilient like celluloid. 30 With the small amounts of camphor substitutes which have to be employed for obtaining a hard celluloid, acetyl cellulose could not be treated without employing a solvent, 35 such as chloroform, acetone, ethyl acetate, glacial acetic acid, nitro-benzene and the like. If one added large amounts of these solvents then perfect solutions or pulp 40 pastes were obtained, from which the solvent evaporated only slowly and so imperfectly that the mass remained soft and could not be used for a long time. If, however, 45 only small amounts of solvents were employed, they were absorbed by parts only of the acetyl cellulose, whereas other parts re- 50 main perfectly dry, so that only non-homogeneous sticky mixtures resulted.

Now I have found that by employing small amounts of camphor substitutes as al- 55 low of obtaining a hard final product, acetyl cellulose can be brought into a swollen or gelatinous state, from which hard, perfectly celluloid-like masses can be obtained if a uniform distribution of the camphor sub- 60 stitutes with the powdered acetyl-cellulose (which in weight and volume is considerably greater than that of the camphor sub- 65 stitutes). In order to effect this uniform distribution, the camphor substitutes are dissolved in a suitable liquid solvent in such 70 quantity that the acetyl cellulose is uniformly wetted by this solution upon being thoroughly mechanically kneaded therewith. This kneading or mechanical working 75 increases the efficacy when carried on at a high temperature.

As solvents, volatile liquids can be used which may or may not be solvents of acetyl cellulose. In the first case, however, it is preferable to use these solvents of acetyl cellulose not pure but in mixture with other liquids which do not dissolve acetyl cellulose, in order to prevent the formation of viscous acetate solutions. 80 In every case, however, where volatile solvents of acetyl cellulose are used, they are intended only to enable the uniform distribution of the admixtures by continued working and a swelling up or loosening of the acetate grains, and not to completely dis- 85 solve the acetate cellulose, so that only a swelling up of the latter results. The essential advantage of this process consists in the fact, that one can work with very small amounts of liquids, so that no 90 real solution of the acetyl cellulose in the volatile solvent or the volatile mixture results, but only such a swelling as is necessary for effecting a combination of the cam- 95 phor substitutes with the acetyl cellulose. As camphor substitutes such bodies are regarded which have a high boiling point, and which, in a liquid or molten condition, have a solvent action on the kind of acetyl cellulose in question, more particularly amides 100 and their derivatives, esters of acids.

Example I.

100 parts of acetyl cellulose soluble in glacial acetic acid are submersed in a mixture 105

of 75 parts of alcohol and 50 parts of dichlorhydrine and are mixed together until the liquid is uniformly absorbed by the acetyl cellulose powder. The mass is then 5 heated under constant mechanical kneading until it is converted into a gelatinous state, and is then rolled out in the form of discs and carried through heated rollers until the alcohol is evaporated.

Example II.

100 parts of acetyl cellulose soluble in chloroform are kneaded together in a kneading apparatus with 100 parts of alcohol, 50 parts of glacial acetic acid and 35 parts of manol (acetyl-methyl-aniline) and brought to a temperature of 60° to 70° centigrade until a uniform swelling of the mass is obtained and a part of the alcohol is evaporated. The mass is then worked in a manner usual for ordinary celluloid.

Example III.

100 parts of acetyl cellulose soluble in acetone are wetted with a mixture of 75 parts of alcohol and 75 parts of acetone and 40 parts of manol are added. The mass is kneaded at a temperature of 40° and a swelling results. Then the temperature is increased to 65° C. and after some time perfectly gelatinous masses are obtained, which are worked in the usual manner.

Example IV.

100 parts of acetyl cellulose soluble in ethyl acetate are moistened with 100 parts of methyl alcohol in which 30 parts of naphthyl-acetate are dissolved. After the mass is thoroughly mixed 100 parts of tetrachlor-ethane are gradually added in small quantities under constant kneading.

Upon continued kneading after a short time a perfect swelling up, and then a uniform solution results, although the acetyl cellulose soluble in ethyl acetate is neither soluble in methyl alcohol nor in tetrachlor-ethane alone.

It will of course be understood that where a non-solvent for acetyl cellulose is referred to this means a substance which is a non-solvent or practically so for the particular acetyl cellulose employed and that in the process carrying out of the hereindescribed process the selection of a non-solvent should be made carefully and with particular reference to the make or brand of acetyl cellulose because this material may vary considerably in regard to its solubility.

In the claims appended hereto no mention is made as to whether the process defined by each claim is to be carried out in the cold or with the application of heat, it being understood that, wherever the language of any

1,420,028

claim permits of it, the claim is to be construed broadly to cover either method.

Also, where two or more liquids are specified in a claim, it is to be understood that those liquids may be used in any manner or in any relative order that is practicable, even where such liquids are referred to as constituting a mixture. The word "mixture" is not necessarily to be taken as implying that the various individual liquids in question are brought together prior to being added to the acetyl cellulose, as such liquids forming the so-called mixture would in some cases be introduced one after the other and moreover the order in which they are introduced need not be the order in which they are named.

What I claim as new and desire to secure by Letters Patent is:—

1. A process for the production of hard celluloid material from acetyl cellulose consisting in mixing acetyl cellulose together with a camphor substitute and a volatile solvent for the acetyl cellulose, said volatile solvent being used in quantities insufficient to effect complete solution of the acetyl cellulose and in mechanically working or kneading said mixture until a composition results which on evaporation of the volatile solvent solidifies to a hard celluloid like mass.

2. A process for the production of hard celluloid material from acetyl cellulose consisting in mixing acetyl cellulose together with a camphor substitute and a volatile solvent both for the camphor substitute and the acetyl cellulose, said volatile solvent being used in quantities insufficient to effect complete solution of the acetyl cellulose and in mechanically working or kneading said mixture until a composition results which on evaporation of the volatile solvent solidifies to a hard celluloid like mass.

3. A process for the production of hard celluloid material from acetyl cellulose consisting in mixing acetyl cellulose together with a camphor substitute and a volatile liquid having a solvent action on said acetyl cellulose at the temperature employed, said volatile liquid being used in quantities insufficient to effect complete solution of the acetyl cellulose and in mechanically working or kneading said mixture until a composition results which on evaporation of the volatile liquid solidifies to a hard celluloid like mass.

In testimony that I claim the foregoing as my invention I affix my signature in the presence of two witnesses, this 20th day of November, A. D. 1910.

ARTHUR EICHENGRÜN

Witnesses:
HENRY HAEFFER,
WOLDEMAR HAUPT.

N° 24,742



A.D. 1897

Date of Application, 26th Oct., 1897—Accepted, 11th Dec., 1897

COMPLETE SPECIFICATION.

"A New or Improved Product Derived from Casein or other Albuminous Substances, and Processes for Producing the same."

We, WILHELM KRÜGER of 22 Langehaube Hannover in the Empire of Germany, Manufacturer, and ADOLF SPRINGER of Wolfratshausen near Munich, Germany aforesaid, Chemist, do hereby declare the nature of this invention and in what manner the same is to be performed, to be particularly described and ascertained in and by the following statement:—

This invention concerns a certain new and useful product named "Lactoform" and also the method or process of producing the same.

The invention relates to a new product or article of manufacture obtained from Casein and similar albuminous substances, and the process of producing the same, and it has for its object the production of an article of manufacture which is very hard and tough, and which does not swell or materially soften when immersed in water.

As is well known, Casein and similar albuminous substances may be rendered insoluble by the action of salts and acids, and also by other agents having a specific effect on albuminous substances such as Formaldehyd.

The compounds thus obtained are however not adapted for extensive use in the arts and manufactures, as they are either too brittle or lacking in hardness, and almost all of them have the very serious drawback that they largely increase in volume and become quite soft and without strength, when exposed to the action of water for any length of time.

By their improved process, the inventors obtain a new and superior substance.

The new product, which the inventors have named Lactoform, possesses great hardness combined with elasticity and toughness, and it may be kept immersed in water for days, without increasing in volume or becoming materially softened. It is so little acted upon by water and chemicals, that surfaces or paintings protected by a coating of Lactoform may be washed and even brushed down with soap and water without detriment. Lactoform closely resembles horn in character, and it can be manufactured either by itself or in combination with a large variety of other substances, and may be made of any colour and either opaque or transparent at the will of the operator.

Lactoform can be employed in the place of horn, ivory, ebony, amber and for very many other purposes.

Owing to its great hardness and brilliancy when polished it may even be manufactured as a substitute of jet and coloured stones.

The process by which the new product Lactoform is obtained is as follows:—

To a solution containing Casein, or other albuminous substances of a similar nature, such of the salts or acids are added, which have the property of coagulating them, as may be appropriate to the special purpose for which the Lactoform is being manufactured. Thus, merely to give a few instances by way of explanation: by the addition of a solution of acetate of lead to a solution of Casein a coagulum or Casein-compound is produced from which Lactoform closely resembling horn may ultimately be obtained, while to manufacture Lactoform as a substitute for ivory it would merely be necessary to cause the formation of white lead in the same coagulum by adding soluble carbonates such as soda to the Casein solution.

[Price 8d.]

BIRMINGHAM
FREE LIBRARY

N° 24,742.—A.D. 1897.

Improved Product Derived from Casein or other Albuminous Substances.

before the latter is decomposed by the addition of sugar of lead. If a zinc compound be employed in place of the lead, the white colour obtained will, as is well known, be of a more durable character; or the coagulum may be coloured white by mixing it intimately with sulphate of barytes; or oxide of barium may be added to the Casein solution and the whole precipitated by means of alum, in which case the coagulum will likewise contain blanc fixe.

By the use of Chromides, bluish-green, also yellow and orange Lactoform is obtainable, by the action of iron salts rust coloured, and in combination with tannic acid slate and black coloured Lactoform may ultimately be produced, and so on.

If vinegar be chosen as the means of producing the coagulum, or some glycerine be incorporated with the latter, a comparatively high degree of transparency may be obtained in the resulting Lactoform. The inventors may, however, state it as their experience, that Lactoform of greater hardness is obtainable from the coagula or Casein compounds produced by the metallic salts than from any other 15 coagula.

The coagula or Casein compounds thus obtained, which are already generally known and not claimed as a new invention, are in the manufacture of Lactoform merely intermediate products. They are converted into Lactoform by exposure to the vapours, or by immersion in a solution of Formaldehyd, the inventors having 20 made the discovery that the action of Formaldehyd on these Casein-compounds is practically very different to what it is on the original Casein. For while the insoluble product obtained by treating Casein solutions with Formaldehyd has after drying the property when immersed in water, of absorbing large quantities of moisture and greatly increasing in volume, becoming quite soft and unable to 25 resist mechanical influences, the intermediate products or Casein-compounds on the contrary entirely lose by the treatment with Formaldehyd the property of swelling and of materially softening in water; they also increase considerably in hardness and toughness by being subjected to the action of Formaldehyd.

The length of time during which the intermediate products or Casein-compounds must be exposed to the action of Formaldehyd to entirely convert them into Lactoform, naturally depends on their thickness and on the strength of the Formaldehyd or solution employed, but the re-action may be considered completed as soon as the whole mass is impregnated with Formaldehyd fumes. Thus in the case of a Casein-compound formed into a plate of $\frac{1}{4}$ inch in thickness and treated 35 with a solution containing 20 per cent of Formaldehyd, an immersion during one hour will generally suffice, while thin films will be transformed into Lactoform almost immediately, especially when they are brought in contact with Formaldehyd in a moist state. Ample time may however safely be allowed for the action of the Formaldehyd, the inventors having obtained very good Lactoform 40 in cases where they experimentally immersed Casein-compounds for 48 hours in a concentrated solution of Formaldehyd.

As regards the question whether it is preferable to treat the intermediate products or Casein-compounds in the wet or in the dry state with Formaldehyd, the inventors have observed that Casein-compounds treated in the wet state usually 45 give Lactoform which is of lighter colour, but more opaque and brittle than when they were nearly dry at the time. Ordinarily it will be found most convenient to subject the intermediate products to the action of Formaldehyd when they have been allowed to dry until they contain about 30 per cent of moisture, as in this state they are already firm enough to be safely handled, yet still soft enough to 50 be readily penetrated by the Formaldehyd.

When the Lactoform is withdrawn from the Formaldehyd it should be dried, preferably at a higher temperature towards the end, until the penetrating odour of the Formaldehyd is no longer perceptible, when it is ready for use.

As Casein combines very readily either mechanically or chemically with a large 55 number of other substances of the most varied nature, and as Casein-solutions can be prepared, as is well known, in various manners and may be made to show

Improved Product Derived from Casein or other Albuminous Substances.

either alkaline acid or neutral reaction, it is obvious that either by suitable additions to the Casein-solutions, or by incorporating other substances with the intermediate products or Casein-compounds, the character of the resulting Lactoforn may be varied almost at will; also that it is as easy to produce Lactoforn as an impregnation of, or as a coating on fibres, fabrics, paper, wood, stones and the like, as it is to produce it as a substance by itself.

It may also be pointed out that thin layers of Casein need not be specially dissolved to allow of their being transformed into Lactoforn as they will take up sufficient moisture during the process for the reactions to take place.

Lactoforn may likewise be produced as will readily be understood, in an apparently simpler manner than heretofore described either by the addition of a sufficient quantity of Formaldehyd to the acid, or salt solution chosen for obtaining the coagulum, or even by adding the Formaldehyd already to the Casein-solution in a careful manner, so as not to cause coagulation before the salt or acid is added; but the results thus obtained are less certain, and the inventors do not recommend these latter processes for general use.

In order still more explicitly to show the nature of our invention and to illustrate the manner in which it is carried out, so that any one acquainted with similar arts and manufactures may be able to practice the same, we now give three working prescriptions, but by way of examples only and in no way restricting ourselves to these particular processes or to the particular kinds of Lactoforn produced thereby. The first example is intended to illustrate how Lactoforn is produced as a substance by itself, the second as an instance of Lactoforn manufactured in combination with other substances, and the third to show in which manner other substances may be provided with a coating of Lactoforn.

THIRD EXAMPLE. TO PRODUCE LACTOFORN AS A SUBSTITUTE FOR HORN.

Dissolve Casein in water containing 5 percent of soda carbonate and gradually add, stirring all the time, to the solution thus obtained a weak solution of acetate of lead until all the Casein is coagulated, which may be recognised by the fluid surrounding the coagulum becoming clear and colourless.

After removing the fluid the wet coagulated mass is ground, adding as much water as may be necessary, in any convenient manner until all the particles are evenly sub-divided.

Then pour the mass into a form, consisting of an open frame resting on a fine sieve placed perfectly level. When the water has drained off and the deposit, now in the shape of a plate of even thickness, has become of sufficient consistency remove the frame and place the wet Casein-compound on a layer of cotton cloth or other absorbent surface, and allow it to dry somewhat, turning it over occasionally and replacing the wet absorbent layer by a dry one whenever required.

As soon as the plate, which by this time will have contracted considerably, has become slightly, but uniformly transparent, place it overnight into a solution containing about 20 percent of Formaldehyd. The Casein-compound, now transformed into Lactoforn, is removed next morning to the drying room. A good way to prevent warping is to dry the Lactoforn plate between folds of cotton cloth under slight pressure.

The Lactoforn plate thus obtained can with great ease be cut into a comb of excellent quality, closely resembling in appearance and properties a comb made of real horn.

SECOND EXAMPLE. TO PRODUCE LACTOFORN OF LIGHT SPECIFIC WEIGHT, AND OF BLACK COLOUR SHOWING LIGHTER COLOURED SPOTS, AND CAPABLE OF RESISTING ROUGH USAGE.

Dye the Casein solution to be worked up by means of a paste obtained by 55 intimately grinding lampblack with a small portion of the solution, calculating

Improved Product Derived from Casein or other Albuminous Substances.

3 parts of lampblack to every 100 parts of Casein dissolved. Then add to the Casein solution 12 percent of very fine cork dust, likewise calculated on the dry Casein, mix thoroughly and coagulate by means of acetate of lead, and generally proceed as in the first example.

The cork particles will show in the polished Lactoforn plate like the pores in 5 the wood, giving it a peculiar and handsome appearance.

The plate thus produced may be forcibly thrown to the ground without breaking.

THIRD EXAMPLE. TO RENDER A WALL WATERPROOF BY MEANS OF LACTOFORN.

Give the wall a coating of a 15 percent solution of Casein by means of a brush, 10 and when nearly dry, follow with a 10 percent solution of zinc chloride. Allow to dry and repeat both applications. Then finish by washing down the surface thus prepared with a strong solution of Formaldehyd, when a coating of Lactoforn will result, which will effectually protect the wall against moisture and allow it 15 to be washed with soap and water when required.

Having now particularly described and ascertained the nature of our said invention, and in what manner the same is to be performed, we declare that what we claim is:—

First:—A new article of manufacture "Lactoforn," partaking of the nature of horn and not increasing in volume when immersed in water, produced by the 20 action on Casein, and on other similar albuminous substances, of salts and acids simply or jointly, and of Formaldehyd, substantially as described.

Secondly:—A new article of manufacture "Lactoforn," produced in combination with any other substances, substantially as described.

Thirdly:—A new article of manufacture "Lactoforn," produced as an 25 impregnation of, and as a coating on, any other substances, substantially as described.

Dated this 25th day of October 1897

WILHELM KRISCHE.
ADOLF SPITTELER.

Redhill: Printed for Her Majesty's Stationery Office, by Mocomson & Co., Ltd.—1897.

ANEXO 5

PRINCIPALES PATENTES RELACIONADAS CON LOS PLÁSTICOS SINTÉTICOS

UNITED STATES PATENT OFFICE.

LEO H. BAEKELAND, OF YONKERS, NEW YORK.

METHOD OF MAKING INSOLUBLE PRODUCTS OF PHENOL AND FORMALDEHYDE.

942,699. Specification of Letters Patent. Patented Dec. 7, 1909.

No Drawing. Application filed July 13, 1907. Serial No. 333,684.

To all whom it may concern:

Be it known that I, LEO H. BAEKELAND, a citizen of the United States, residing at Sung Rock, Harmony Park, Yonkers in the county of Westchester and State of New York, have invented certain new and useful Improvements in Methods of Making Insoluble Condensation Products of Phenols and Formaldehyde, of which the following is a specification.

In my prior application Ser. No. 338,156, filed February 18, 1907, I have described and claimed a method of indurating fibrous or cellular materials which consists in impregnating or mixing them with a phenolic body and formaldehyde, and causing the same to react within the body of the material to yield an insoluble indurating condensation product, the reaction being accelerated if desired by the use of heat or condensing agents. In the course of this reaction considerable quantities of water are produced, and a drying operation is resorted to to expel it.

The present invention relates to the production of hard, insoluble and infusible condensation products of phenols and formaldehyde.

In practicing the invention I react upon a phenolic body with formaldehyde to obtain a reaction product which is capable of transformation by heat into an insoluble and infusible body, and then convert this reaction product, either alone or compounded with a suitable filling material, into such insoluble and infusible body by the combined action of heat and pressure. Preferably the water produced during the reaction or added with the reacting bodies is separated before hardening the reaction product. By proceeding in this manner a more complete control of the reaction is secured and other important advantages are attained as hereinafter set forth.

If a mixture of phenol or its homologues and formaldehyde or its polymers be heated, alone or in presence of catalytic or condensing agents, the formaldehyde being present in about the molecular proportion required for the reaction or in excess thereof, that is to say, approximately equal volumes of commercial phenol or cresylic acid and commercial formaldehyde, these bodies react upon each other and yield a product consisting of two liquids which will sep-

arate or stratify on standing. The lighter or supernatant liquid is an aqueous solution, which contains the water resulting from the reaction or added with the reagents, whereas the heavier liquid is oily or viscous in character and contains the first products of chemical condensation or dehydration. The liquids are readily separated, and the aqueous solution may be rejected or the water may be eliminated by evaporation. The oily liquid obtained as above described is found to be soluble in or miscible with alcohol, acetone, phenol and similar solvents or mixtures of the same. This oily liquid may be further submitted to heat on a water-steam-bath so as to thicken it slightly and to drive off any water which might still be mixed with it. If the reaction be permitted to proceed further the condensation product may acquire a more viscous character, becoming gelatinous, or semi-plastic in consistency. This modification of the product is insoluble or incompletely soluble in alcohol but soluble or partially soluble in acetone or in a mixture of acetone and alcohol.

The condensation product having either the oily or semi-plastic character may be subjected to further treatment as hereinafter described. By heating the said condensation product it is found to be transformed into a hard body, unaffected by moisture, insoluble in alcohol and acetone, infusible, and resistant to acids, alkalis and almost all ordinary reagents. This product is found to be suitable for many purposes, and may be employed either alone or in admixture with other solid, semi-liquid or liquid materials, as for instance asbestos fiber, wood fiber, other fibrous or cellular materials, rubber, casein, lamp black, mica, mineral powders as zinc oxide, barium sulfate, etc., pigments, dyes, nitrocellulose, abrasive materials, lime, sulfate of calcium, graphite, cement, powdered horn or bone, pumice stone, talcum, starch, colophonium, resins or gums, slate dust, etc., in accordance with the particular uses for which it is intended, and in much the same manner as India rubber is compounded with the above-named and other materials to yield various valuable products. In compounding the condensation or dehydration product in this manner the desired materials are mixed with the same before submitting it to the final hardening operation below described.

52

942,699

In order to convert the condensation or dehydration product into the final product above-described I may subject it to a temperature which will depend upon the specific results sought. If it be desired to mold the material directly the condensation product is poured or pressed into a suitable mold and is submitted therein while maintaining appropriate pressure to a suitable temperature, say about 110-140° C.; under these conditions there is obtained in from one to two hours or less a hard, compact, perfectly homogeneous mass similar in its properties to hard rubber or to ivory, insoluble in alcohol, acetone, and resistant to heat or infusible, and resistant to moisture and most chemical reagents as above described. In case the product be first mixed with asbestos fiber, rubber, powdered substances or other materials as above described, and heat be thereafter applied a compound is obtained in the form of hard masses containing the insoluble condensation product described. Such masses may be produced directly in any desired form by the use of a suitable mold, or they may be produced in a block or irregular mass which may be cut, sawed, turned or otherwise manipulated to any suitable form or size.

Small proportions of solvents may be added to the initial condensation product in order to facilitate the compounding or mixing of the same, the resulting mixture being then submitted to the final baking or hardening process as described.

While I have indicated above a practical hardening temperature of 110-140° C. it should be understood that higher temperatures may be employed, in which case the time required for the hardening process is considerably reduced; the hardening may also be conducted at 100° C. and even at lower temperatures, more particularly for impregnating fibrous or cellular materials, but in this case the hardening is found to be very slow and some days may be required for its completion. The hardening may be greatly accelerated by adding small proportions of catalytic agents, or so-called condensing agents, as for instance zinc chloride, other metallic chlorides, acids or salts. In case such condensing agents are added the hardening occurs rapidly at relatively low temperatures.

The mode of application or compounding of the condensation product will of course depend upon the results sought. For treating or indurating wood, the surface only may be treated, or it may be treated throughout its mass substantially as described in my pending application above referred to; the treated material is thereafter submitted to heat, some condensing agent being added if desired. For facilitating the penetration of wood or the like the

condensation product may be slightly heated to render it more mobile, or small proportions of suitable solvents may be added. The final heating or baking by which the condensation product, alone or compounded, is converted into an insoluble body should be effected in a closed vessel in case the temperature exceed 90°-100° C.; without this precaution vapors of formaldehyde and the like escape causing foam and air bubbles; furthermore the loss of the reagents and the disturbance of the proportions between them prevents obtaining a product of maximum hardness and uniform texture. In a closed vessel under pressure the operation proceeds with precision, and a uniform result may be always obtained.

Instead of ordinary phenol I may use cresol and its homologues, or other phenolic bodies. If desired I may employ in place of commercial formaldehyde a solution of anhydrous formaldehyde in phenol; or the polymer of formaldehyde which on heating splits up into anhydrous formaldehyde, may be used.

The initial oily, viscous or semi-plastic condensation product may be obtained in various ways, as for instance by digesting a suitable mixture of phenol and formaldehyde in an autoclave, or merely by boiling a mixture of the same in an open vessel provided with a return condenser in order to avoid loss and variation of proportions. A very small proportion of mineral or organic acid, or of zinc chloride, calcium chloride, or other salt or agent favoring condensation may be added to the mixture, the proportion being in all cases so small as to avoid such energetic reaction as will not permit the intermediate oily, viscous or semi-plastic condensation product to be obtained. Or I may add a solid salt as for instance calcium chloride to the mixture of phenol and formaldehyde in which case the calcium chloride immediately absorbs water and forms two distinct layers, the lower one being formed by a very dense aqueous solution of calcium chloride, the upper one by the dehydrated mixture.

I claim:

1. The method of producing a hard, compact, insoluble and infusible condensation product of phenols and formaldehyde, which consists in reacting upon a phenolic body with formaldehyde, and then converting the product into a hard, insoluble and infusible body by the combined action of heat and pressure.
2. The method of making articles containing an insoluble and infusible condensation product of phenols and formaldehyde, which consists in reacting on a phenolic body with formaldehyde, producing thereby a reaction product capable of transformation by heat into an insoluble and infusible body, form-

115

120

125

130

135

140

145

150

155

160

165

170

175

180

185

190

195

200

205

ing the article from said reaction product, and rendering the article hard, insoluble and infusible by application of heat and pressure.

3. The method of making articles containing an insoluble and infusible condensation product of phenols and formaldehyde, which consists in reacting on a phenolic body with formaldehyde, producing thereby a reaction product capable of transformation by heat into an insoluble and infusible body, separating water from the resulting product, forming the article from said reaction product, and rendering the article hard, insoluble and infusible by application of heat and pressure.

4. The method of making articles containing an insoluble and infusible condensation product of phenols and formaldehyde, which consists in reacting on a phenolic body with formaldehyde, producing thereby a reaction

product capable of transformation by heat into an insoluble and infusible body, forming the article from said reaction product compounded with a filling material, and rendering the article hard, insoluble and infusible by application of heat and pressure.

5. In a method of making articles containing an insoluble and infusible condensation product of phenols and formaldehyde, the step which consists in causing the water to separate from the mixture of a phenolic body and an aqueous solution of formaldehyde by adding to said mixture a metallic salt soluble in water and adapted to cause such separation.

In testimony whereof, I affix my signature in presence of two witnesses.

LEO H. BAEKELAND.

Witnesses:

FRAN R. CAREY,
HARRY S. TAMBELL.

UNITED STATES PATENT OFFICE.

LEO H. BAEKELAND, OF YONKERS, NEW YORK.

INDURATED PRODUCT AND METHOD OF PREPARING SAME.

942,852.

Specification of Letters Patent.

Patented Dec. 7, 1909.

No Drawing. Original application filed July 13, 1907, Serial No. 393,684. Divided and this application filed April 18, 1908. Serial No. 497,874.

To all whom it may concern:

Be it known that I, LEO H. BAEKELAND, a citizen of the United States, residing at Yonkers, in the County of Westchester and State of New York, have invented certain new and useful Improvements in Indurated Products and Methods of Preparing the Same, of which the following is a specification.

In my prior application, Ser. No. 358,156, filed February 18, 1907, I have described and claimed a method of indurating fibrous or cellular materials consisting in impregnating or mixing them with a phenolic body and formaldehyde and causing the same to react within the body of the material to yield an insoluble condensation of dehydration product. In the course of this reaction considerable quantities of water are produced or separated, and this may in certain instances be objectionable or inconvenient. I have now discovered that an improved product may be prepared by effecting the separation of the bulk of the water produced during the reaction or added with the reacting bodies before hardening the reaction product. By proceeding in this manner a more complete control of the reaction is secured and other important advantages are attained as hereinafter set forth.

In practicing the process I may use commercial phenol, or cresol or its homologues or other phenolic bodies. I may employ commercial formaldehyde or solutions of anhydrous formaldehyde in phenol; or if desired the polymer of formaldehyde, which on heating splits up into anhydrous formaldehyde, may be used. Dehydrated mixtures of formaldehyde and a phenolic body may be very simply prepared by adding to the water-containing mixture of commercial cresol and commercial (40%) formaldehyde a sufficient proportion of a solid water-soluble salt capable of absorbing or separating water from the mixture. Under these conditions there are formed immediately two distinct layers, the lower one being a dense aqueous solution of the added salt, and the upper the dehydrated mixture. Such soluble salts as calcium chlorid and sodium chlorid are suitable for use in this manner. The dehydrated mixture may be used directly for impregnation and has the advantage of

avoiding the introduction into the material of the considerable quantity of water present in commercial cresol and formaldehyde. In most instances I prefer to heat the mixture of phenol or its homologues and formaldehyde, alone or in presence of catalytic or condensing agents, the formaldehyde being present in about the molecular proportion, that is to say about equal volumes of commercial cresylic acid and commercial formaldehyde. Under these conditions the bodies react upon each other and yield a product consisting of two liquids which separate or stratify on standing. The lighter or supernatant liquid is an aqueous solution which contains the water resulting from the reaction or added with the reagents, whereas the heavier liquid is oily or viscous in character and contains the first products of chemical condensation or dehydration. The liquids are readily separated or the water may be eliminated by evaporation. The oily liquid obtained as above described is found to be soluble in or miscible with alcohol, acetone, phenol and similar solvents or mixtures of the same. This oily liquid may be further submitted to heat on a water- or steam-bath in order to thicken it and to expel any water which it may still contain.

If the reaction be permitted to proceed further the condensation product may acquire a more viscous character, becoming gelatinous or semi-plastic in consistence, or even solid at lower temperatures. This modification of the product is fusible although insoluble or incompletely soluble in alcohol, but soluble or partially soluble in acetone or a mixture of acetone and alcohol. The condensation product having either the oily or semi-plastic character may be subjected to further treatment as hereinafter described. This condensation product, or the dehydrated mixture of a phenolic body and formaldehyde, may be mixed with or caused to impregnate wood or other fibrous or cellular materials, and this impregnation may be effected or facilitated by any of the well known methods, as for instance slight heating, vacuum impregnation, injection by force or under pressure, or the use of suitable solvents; or it may be applied by simple soaking or immersion, or by means of a brush or similar contrivance.

UNITED STATES PATENT OFFICE.

LEO H. BAEKELAND, OF YONKERS, NEW YORK.
CONDENSATION PRODUCT AND METHOD OF MAKING SAME.

942,809.
Specification of Letters Patent.
Patented Dec. 7, 1909.
To Drawing. Application filed October 15, 1907, Serial No. 387,960. Renewed September 17, 1909. Serial No. 519,303.

ably higher temperatures may be employed.
The word "phenol" as employed in the claims is intended to include the homologues of phenol or other phenolic bodies; and the word "formaldehyde" is intended to include the polymers of formaldehyde.

This application is a division of my prior application, Serial No. 383,684, filed July 70 13, 1907.

I claim:—
1. The method of indurating fibrous or cellular materials which consists in mixing formaldehyde and a phenolic body in proportions to yield an insoluble and infusible reaction product, separating water from the mixture, applying the resulting substantially water-free product to the fibrous or cellular material, and hardening the composition.

2. The method of indurating fibrous or cellular materials which consists in mixing formaldehyde and a phenolic body in proportions to yield an insoluble and infusible reaction product, separating water from the mixture, applying the resulting substantially water-free product to the fibrous or cellular material, and hardening the composition by simultaneous application of heat and pressure.

3. The method of indurating wood which consists in mixing formaldehyde and a phenolic body in proportion to yield an insoluble and infusible reaction product, separating water from the mixture, applying the resulting substantially water-free product to the wood and hardening the composition.

4. The method of indurating wood which consists in mixing formaldehyde and a phenolic body in proportion to yield an insoluble and infusible reaction product, separating water from the mixture, applying the resulting substantially water-free product to the wood and hardening the composition by simultaneous application of heat and pressure.

5. As a new composition of matter wood cell tissue impregnated with an infusible and insoluble condensation product of phenol and formaldehyde.

6. As a new composition of matter, a fibrous or cellular material impregnated with an infusible and insoluble condensation product of phenol and formaldehyde.
In testimony whereof, I affix my signature in presence of two witnesses.

LEO H. BAEKELAND.

Witnesses:
MARY E. SCHOLMING,
MARY L. SHORT.

Whether the dehydrated mixture of phenol and formaldehyde or the oily or viscous initial condensation product thereof be used for impregnation, the aim of the process is to convert the materials into a final product of condensation which is an infusible, hard material of resinous appearance, insoluble in alcohol, acetone and other usual solvents and little or not at all affected by most chemical reagents, as for instance acids or alkalis. In order to obtain this transformation into the final product heat is applied, and the transformation may be facilitated by the addition of small proportions of catalytic or condensing agents. At temperatures below 100° C., the reaction is very slow and is often incomplete. At higher temperatures vapors of formaldehyde and the like may escape abundantly and thereby cause foaming and the production of bubbles, such escape involving moreover a loss of the reagent and disturbing the proportions between the constituents of the mixture or compound, all of which would prevent the formation of a product of maximum hardness and of uniform texture.

In order that I may avail myself of the advantage of higher temperatures I prefer to harden the composition or indurate the fibrous or cellular material in a closed vessel or mold under pressure, under which conditions the operation proceeds with precision and a uniform result may be attained.

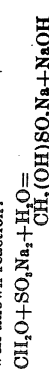
According to circumstances, impregnation may be made as thorough as possible, or may be limited to the outer zone or outer layers of the wood in such manner as to produce around the softer core or body a hardened protective layer, which however extends deeper than a mere varnish or surface coating.

The methods as described for wood can be used for any fibrous or cellular material whether of organic or inorganic origin. In this manner pulp board or asbestos board or objects made of these or similar materials can be impregnated and hardened. Or the fibrous or cellular materials may be mixed in bulk with the dehydrated mixture or the initial condensation product thereof, and pressed or shaped as desired by the use of a suitable mold; or they may be prepared in the form of a block or of a regular or irregular mass which may be cut, sawed, turned or otherwise manipulated to any desired form or size.

Whereas for organic materials such as wood it is desirable not to heat to a temperature above 110–140° C., in order to avoid injury to the fiber, in the case of materials of inorganic origin such as asbestos consid-

According to my invention the alkalis or bases are used in such relatively small proportions that their presence does not interfere with the desirable qualities of the products, rendering it unnecessary to eliminate them by washing or neutralizing. In fact in most cases the small amount of base persists in the final products and confers upon them new and desirable properties.

By reason of their comparative cheapness it is preferred to employ as a condensing agent ammonia, anhydrous or aqueous, ammonium carbonate, caustic alkalis or their carbonates, anilin or pyridin, but other bases as for instance the hydrates of barium, strontium, or calcium may be used. Amins and amids, and in general all derivatives of the type NH₂, which possess basic properties are found to act in the same manner. Similarly all basic salts, or salts which by secondary reaction engender bases, as for instance alkali sulfides, acetates and cyanides, sodium triphosphate, borax, soaps, etc., may be used; also alkali sulfites may serve, for the reason that when boiled with formaldehyde they liberate alkali in accordance with the well known reaction:



The bases above referred to, and others having the requisite basic properties, are employed in variable proportions, according to their character and also according to the result desired. Additions of ammonia or caustic soda in so small a proportion as one-half per cent. of the weight of phenol used show a decided influence, but in most cases it is desirable to use somewhat larger proportions, rarely attaining however 10% by weight of the phenol or phenolic body. The proportion of bases used as condensing agents has a preponderant influence on the nature of the ultimate products. For instance, if a large amount of ammonia be used, hexamethylenetetramin is formed, which is a crystalline body of definite chemical properties. (See Wohl, *Ber.*, 19, 1892; Tollens, *Ber.*, 17, 653. See also Moscatos and Tollens, *Ann. der Chemie*, 272, 280.) Likewise, if large amounts of caustic soda be used there are obtained alkaline derivatives of phenol-alcohol. (See Lederer, *Journal Praktische Chemie* (2), Vol. 50, page 224,

proceeds.

To all whom it may concern:
Be it known that I, LEO H. BAEKELAND, a citizen of the United States, residing at Yonkers, in the county of Westchester and State of New York, have invented certain new and useful Improvements in Condensation Products and Method of Making Same, of which the following is a specification.
This invention relates to an improved method of reacting with formaldehyde upon phenol or a phenolic body, and the improved product resulting from such reaction.

The condensation products resulting from the chemical action of aldehydes on phenols have received by further treatment some industrial applications in the manufacture of varnishes, resinous products and plastic compounds. In some cases such condensation products have been prepared by simple boiling or heating of phenol and formaldehyde without the addition of condensing agents; but such treatment does not in all cases yield the desired result, and at best the reaction is very slow, requiring about eight hours boiling with ordinary commercial phenol and formaldehyde. With pure crystallized phenol the reaction does not occur even after forty-eight hours constant boiling. It has also been proposed to use acids or salts as condensing agents, but the employment of these results in a stormy reaction, often difficult to control, and yields products containing undesirable impurities which it is difficult or impracticable to eliminate, these impurities having the effect of causing the resulting mass to darken with age or in presence of alkalis.

I have discovered that the addition in proper proportions of an organic or inorganic base to a mixture of phenol and formaldehyde, or to either component of the mixture, facilitates the reaction and yields products which are commercially far superior to those obtained by simple heating or by the use of acids or salts as condensing agents. The proportion of phenol to formaldehyde may be considerably varied, the formaldehyde being present in about the molecular proportion required for the reaction or in excess thereof. The base may be added at any phase of the process, either at the start or during the heating of the mixture, or in successive portions as the heating proceeds.

temperatures, the mass being still fusible and soluble in alcohol or in a mixture of alcohol and acetone.

The mass produced as above described may be hardened and rendered insoluble by the application of heat at temperatures below the boiling point of water, but it will require heating for a period ranging from several days to several weeks before the final product is sufficiently hard. However by submitting the mass under pressure in a closed vessel or mold to a higher temperature, say 120°-200° C., or even higher, as described in my co-pending application, Ser. No. 389,084, filed July 13, 1907, a compact mass of excellent properties may be quickly obtained; or a moderate temperature may be applied until the mass has become superficially hardened, and this may be followed by the application of a relatively high degree of heat to complete the hardening process.

The above treatment yields a mass which is insoluble in alcohol and all ordinary solvents, and which is unaffected or but little affected by acids, alkalis, and all ordinary chemical reagents. The mass is resistant to heat, withstanding temperatures as high as 300° C., and is infusible at all temperatures. It differs mainly from the product prepared in accordance with my co-pending application above referred to in that the basic condensing agent used persists in the final product as well as in the intermediate stages leading thereto.

A wide variety of compositions may be prepared by incorporating solid, semi-solid, or liquid materials of the most varied nature, the addition of such substances being made at any desired stage of the process, either before the reagents are mixed, or to the mass resulting from their reaction, or at any time before or during the final hardening. Any desired color may be imparted to the product by the addition of suitable dyes or pigments.

As examples of desirable proportions of the ingredients the following may be mentioned:
Example 1: Phenol 50 parts by weight, commercial formaldehyde 30 to 70 parts by weight, aqueous ammonia 1 to 10 parts by weight.
Example 2: Phenol 50 parts by weight, commercial formaldehyde 30 to 70 parts by weight, aniline 1 to 7 parts by weight.
Example 3: Phenol 50 parts by weight, commercial formaldehyde 30 to 70 parts by weight, commercial sodium or potassium hydroxide or carbonate 0.5 to 6 parts by weight.

I am aware that it has been proposed to dissolve phenol in substantially molecular proportions of caustic alkali with formation of a phenolate, then to react upon the phenol

base with formaldehyde, afterward neutralizing the alkali by means of acid, the product in this case being a solid soluble in alcohol and in caustic potash. (See French Patent No. 361,539 to De Larn.) My method differs from the above in that it does not contemplate the employment of alkali in the large proportion described, rendering necessary its subsequent neutralization; and my product differs from that described above in that instead of being a solid soluble in alcohol it is a mass, capable of being molded and of forming homogeneous mixtures, and yielding under the influences of heat or of heat and pressure a solid mass insoluble in alcohol and in all other ordinary solvents and substantially unaffected by acid or alkaline reagents.

I claim:
1. The method which consists in reacting on a phenolic body with formaldehyde in presence of a base serving as a condensing agent, the proportion of base in the product being less than one-fifth of the equimolecular proportion of the phenolic body used.

2. The method which consists in reacting on a phenolic body with formaldehyde in presence of a base serving as a condensing agent, the proportion of base in the product being less than one-fifth of the equimolecular proportion of the phenolic body used, and separating water from the resulting product.

3. The method which consists in reacting on a phenolic body with formaldehyde, in presence of a base serving as a condensing agent, the proportion of base in the product being less than one-fifth of the equimolecular proportion of the phenolic body used, separating water from the resulting product, and then hardening the same.

4. The method which consists in reacting on a phenolic body with formaldehyde, in presence of a base serving as a condensing agent, the proportion of base in the product being less than one-fifth of the equimolecular proportion of the phenolic body used, separating water from the resulting product, and then hardening the same by application of heat and pressure.

5. The method which consists in reacting

on a phenolic body with formaldehyde in presence of a base serving as a condensing agent, the proportion of base in the product being less than one-fifth of the equimolecular proportion of the phenolic body used, compounding the resulting body with a suitable material and then hardening the composition.

6. The method which consists in reacting on a phenolic body with formaldehyde in presence of a base serving as a condensing agent, the proportion of base in the product being less than one-fifth of the equimolecular proportion of the phenolic body used, compounding the resulting body with a suitable material and then hardening the composition by application of heat and pressure.

7. The herein described condensation product resulting from the reacting of a phenolic body and formaldehyde in presence of a base serving as a condensing agent, the proportion of base in the product being less than one-fifth of the equimolecular proportion of the phenolic body used, said product varying in its physical characteristics in accordance with the reacting conditions, and characterized by the presence of the free or combined base in quantities not exceeding the above proportions, by its insolubility in water, its solubility in alcohol or acetone, and by its capacity for transformation under heat and pressure into a solid body insoluble in alcohol, acetone or like solvents, or in acid or alkaline reagents.

8. The herein described condensation product resulting from the reaction of a phenolic body and formaldehyde in presence of a basic condensing agent, said condensation product characterized by its hardness, its insolubility in water and all known solvents, by its infusibility or resistance to heat, and by the presence therein of a proportion of free or combined base not exceeding one-fifth of the equimolecular proportion of phenolic body employed.

In testimony whereof, I affix my signature in presence of two witnesses.

LEO H. BAEKELAND.

Witnesses:

FRED R. CAREY,

H. S. TARBELL.

and Manasse U. S. P. 526, 786, 1894). It is therefore essential that the proportion of base should not exceed certain definite limits, and the maximum permissible proportion has been found to be less than one-fifth of the equimolecular proportion of phenolic body present. If larger proportions of base be used there are formed in the mass such amounts of disturbing bodies as serve to render the product technically inferior or worthless for the purposes of this invention.

It should be understood that in the case of such basic compounds as alkali sulfides, cyanides, sodium triphosphate, or those that yield bases by reaction as for instance the alkali sulfites, the proportion of salt to be used should be calculated in proportion to the quantity of base liberated.

In carrying the process into effect the reacting bodies are brought together in a suitable vessel, the most available bodies being ordinary phenol, pure or commercial, (the latter containing the homologues of phenol) and formaldehyde. If the base be strong or the amount of the same relatively large the reaction may begin at ordinary temperatures, and will be usually indicated by a separation of the liquid mixture into two superposed layers, viz., an aqueous layer consisting of separated water containing some water-soluble materials, and an oily layer containing the initial products of dehydration. The reaction is rendered more complete by heat, and this may be applied in a closed vessel, or in a vessel provided with a return condenser, in such manner as to avoid any loss of volatile materials.

The progress of the reaction may be followed by noting the increasing viscosity of the oily liquid. The heating is interrupted after a suitable consistence for the purposes in view has been attained, this condition being often reached in the course of a very few minutes. Continuation of the reaction yields a more or less viscous, elastic or semi-solid product, which for certain purposes may be preferred to the oily liquid above referred to. The oily liquid is found to be soluble in alcohol, acetone and similar solvents, and in conjunction with these forms varnishes of excellent quality.

Application of heat under proper conditions to the dry varnish renders it insoluble in all ordinary solvents, and substantially inert to acid and alkaline reagents. Instead of dissolving the oily liquid directly, it may first be concentrated further; such treatment is found to improve somewhat the qualities of the product for general purposes. It is not necessary to withdraw the oily liquid from the supernatant aqueous liquor; but the whole may be submitted to further evaporation, even to the point of becoming elastic, semi-solid or even solid at normal

UNITED STATES PATENT OFFICE.

LEO H. BAEKELAND, OF YONKERS, NEW YORK.
INDURATED PRODUCT AND METHOD OF PREPARING SAME.

942,852. Specification of Letters Patent. Patented Dec. 7, 1909.
No Drawing. Original application filed July 13, 1907, Serial No. 393,684. Divided and this application filed April 18, 1908. Serial No. 497,874.

To all whom it may concern:

Be it known that I, LEO H. BAEKELAND, a citizen of the United States, residing at Yonkers, in the county of Westchester and State of New York, have invented certain new and useful Improvements in Indurated Products and Methods of Preparing the Same, of which the following is a specification.

In my prior application, Ser. No. 358,156, filed February 18, 1907, I have described and claimed a method of indurating fibrous or cellular materials consisting in impregnating or mixing them with a phenolic body and formaldehyde and causing the same to react within the body of the material to yield an insoluble condensation of dehydration product. In the course of this reaction considerable quantities of water are produced or separated, and this may in certain instances be objectionable or inconvenient.

I have now discovered that an improved product may be prepared by effecting the separation of the bulk of the water produced during the reaction or added with the reacting bodies before hardening the reaction product. By proceeding in this manner a more complete control of the reaction is secured and other important advantages are attained as hereinafter set forth.

In practicing the process I may use commercial phenol, or cresol or its homologues or other phenolic bodies. I may employ commercial formaldehyde or solutions of anhydrous formaldehyde in phenol; or if desired the polymer of formaldehyde, which on heating splits up into anhydrous formaldehyde, may be used. Dehydrated mixtures of formaldehyde and a phenolic body may be very simply prepared by adding to the water-containing mixture of commercial cresol and commercial (40%) formaldehyde a sufficient proportion of a solid water-soluble salt capable of absorbing or separating water from the mixture. Under these conditions there are formed immediately two distinct layers, the lower one being a dense aqueous solution of the added salt, and the upper the dehydrated mixture. Such chlorid are suitable for use in this manner. The dehydrated mixture may be used directly for impregnation and has the advantage of

avoiding the introduction into the material of the considerable quantity of water present in commercial cresol and formaldehyde. In most instances I prefer to heat the mixture of phenol or its homologues and formaldehyde, alone or in presence of catalytic or condensing agents, the formaldehyde being present in about the molecular proportion, that is to say about equal volumes of commercial cresylic acid and commercial formaldehyde. Under these conditions the bodies react upon each other and yield a product consisting of two liquids which separate or stratify on standing. The lighter or supernatant liquid is an aqueous solution which contains the water resulting from the reaction or added with the reagents, whereas the heavier liquid is oily or viscous in character and contains the first products of chemical condensation or dehydration. The liquids are readily separated or the water may be eliminated by evaporation. The oily liquid obtained as above described is found to be soluble in or miscible with alcohol, acetone, phenol and similar solvents or mixtures of the same. This oily liquid may be further submitted to heat on a water- or steam-bath in order to thicken it and to expel any water which it may still contain.

If the reaction be permitted to proceed further the condensation product may acquire a more viscous character, becoming gelatinous or semi-plastic in consistence, or even solid at lower temperatures. This modification of the product is fusible although insoluble or incompletely soluble in alcohol, but soluble or partially soluble in acetone or a mixture of acetone and alcohol. The condensation product having either the oily or semi-plastic character may be subjected to further treatment as hereinafter described. This condensation product, or the dehydrated mixture of a phenolic body and formaldehyde, may be mixed with or caused to impregnate wood or other fibrous or cellular materials, and this impregnation may be effected or facilitated by any of the well known methods, as for instance slight heating, vacuum impregnation, injection by force or under pressure, or the use of suitable solvents; or it may be applied by simple soaking or immersion, or by means of a brush or similar contrivance.

2

942,852

Whether the dehydrated mixture of phenol and formaldehyde or the oily or viscous initial condensation product thereof be used for impregnation, the aim of the process is to convert the materials into a final product of condensation which is an infusible, hard material of resinous appearance, insoluble in alcohol, acetone and other usual solvents and little or not at all affected by most chemical reagents, as for instance acids or alkalis. In order to obtain this transformation into the final product heat is applied, and the transformation may be facilitated by the addition of small proportions of catalytic or condensing agents. At temperatures below 100° C., the reaction is very slow and is often incomplete. At higher temperatures vapors of formaldehyde and the like may escape abundantly and thereby cause foaming and the production of bubbles, such escape involving moreover a loss of the reagent and disturbing the proportions between the constituents of the mixture or compound, all of which would prevent the formation of a product of maximum hardness and of uniform texture.

In order that I may avail myself of the advantage of higher temperatures I prefer to harden the composition or indurate the fibrous or cellular material in a closed vessel or mold under pressure, under which conditions the operation proceeds with precision and a uniform result may be attained.

According to circumstances, impregnation may be made as thorough as possible, or may be limited to the outer zone or outer layers of the wood in such manner as to produce around the softer core or body a hardened protective layer, which however extends deeper than a mere varnish or surface coating.

The methods as described for wood can be used for any fibrous or cellular material whether of organic or inorganic origin. In this manner pulp board or asbestos board or objects made of these or similar materials can be impregnated and hardened. Or the fibrous or cellular materials may be mixed in bulk with the dehydrated mixture or the initial condensation product thereof, and pressed or shaped as desired by the use of a suitable mold; or they may be prepared in the form of a block or of a regular or irregular mass which may be cut, sawed, turned or otherwise manipulated to any desired form or size.

Whereas for organic materials such as wood it is desirable not to heat to a temperature above 110-140° C., in order to avoid injury to the fiber, in the case of materials of inorganic origin such as asbestos consid-

erably higher temperatures may be employed. The word "phenol" as employed in the claims is intended to include the homologues of phenol or other phenolic bodies; and the word "formaldehyde" is intended to include the polymers of formaldehyde.

This application is a division of my prior application, Serial No. 383,684, filed July 13, 1907.

I claim:—

1. The method of indurating fibrous or cellular materials which consists in mixing formaldehyde and a phenolic body in proportions to yield an insoluble and infusible reaction product, separating water from the mixture, applying the resulting substantially water-free product to the fibrous or cellular material, and hardening the composition.

2. The method of indurating fibrous or cellular materials which consists in mixing formaldehyde and a phenolic body in proportions to yield an insoluble and infusible reaction product, separating water from the mixture, applying the resulting substantially water-free product to the fibrous or cellular material, and hardening the composition by simultaneous application of heat and pressure.

3. The method of indurating wood which consists in mixing formaldehyde and a phenolic body in proportion to yield an insoluble and infusible reaction product, separating water from the mixture, applying the resulting substantially water-free product to the wood and hardening the composition.

4. The method of indurating wood which consists in mixing formaldehyde and a phenolic body in proportion to yield an insoluble and infusible reaction product, separating water from the mixture, applying the resulting substantially water-free product to the wood and hardening the composition by simultaneous application of heat and pressure.

5. As a new composition of matter wood cell tissue impregnated with an infusible and insoluble condensation product of phenol and formaldehyde.

6. As a new composition of matter, a fibrous or cellular material impregnated with an infusible and insoluble condensation product of phenol and formaldehyde.

In testimony whereof I affix my signature in presence of two witnesses.

LEO H. BAEKELAND.

Witnesses:

MARY E. SCHOLING,
MARY L. SHORT.

UNITED STATES PATENT OFFICE.

LEO H. BAEKELAND, OF YONKERS, NEW YORK.

ABRASIVE COMPOSITION AND METHOD OF MAKING SAME.

942,808. Specification of Letters Patent. Patented Dec. 7, 1909.

Application filed October 26, 1907. Serial No. 399,392.

To all whom it may concern:

Be it known that I, LEO H. BAEKELAND, a citizen of the United States, residing at Yonkers, in the county of Westchester and State of New York, have invented certain new and useful Improvements in Abrasive Compositions and Methods of Making Same, of which the following is a specification.

This invention relates to abrasive, grinding or polishing compositions, and the object of the invention is to provide a composition suitable for abrasive purposes or for grinding, polishing or like operations, and a method of making the same.

It is well known that abrasive or polishing materials such as carborundum, corundum, emery, sand, glass-powder, iron oxide, pumice, infusorial earth and the like, in pulverulent form, may be compounded with clay, glue, shellac, rubber, nitrocellulose, resinous bodies, etc., and formed into grinding wheels, sharpening stones and other abrasive and polishing implements. I have discovered that the infusible and insoluble condensation products of formaldehyde and phenol or its homologues, compounded with abrasive, grinding or polishing materials in a suitable state of subdivision, yield compositions possessing novel qualities of characteristics and presenting marked advantages over the abrasive compositions heretofore known. These advantages result from the physical and chemical characteristics of the manufacture and low cost of the product.

My abrasive composition may be prepared as follows: Commercial phenol or its homologues, hereinafter referred to as a phenolic body, is mixed with commercial formaldehyde, usually in approximately molecular proportions. This proportion may however be considerably varied to meet particular requirements. To the formaldehyde-phenol mixture I add a suitable portion of a pulverulent or granular abrasive or polishing material, the proportion of the latter being capable of very wide variation and depending entirely on the degree of hardness, compactness or coherence desired in the final product. The thoroughly mixed mass is now hardened by submitting it to the action of heat, either at temperatures about 100° C., or below, in which case, the hardening process is comparatively slow, or at higher temperatures, in which case, the

hardening proceeds rapidly. In case higher temperatures are employed the hardening may proceed in whole or in part under the combined action of heat and increased pressure, the employment of pressure being for the purpose of preventing any lack of homogeneity or uniformity of the product due to emission of vapors with such rapidity as to cause swelling, bloating or fuming of the mass. The mass may be kept in a suitable mold during the entire hardening process, or the first stages of the hardening process may be carried out in any suitable vessel, from which the partially hardened or plastic mass may be transferred to any desired mold; or the mass may be applied as by coating or painting or otherwise to any desired surface serving as a support. During the reaction induced by the aid of heat the formaldehyde-phenol mixture changes into an infusible product insoluble in all ordinary solvents and unattacked by most chemical reagents. Its properties of withstanding high temperatures and chemical action render it most valuable for compounding with abrasive grinding and polishing materials. After the hardening process the mass may be submitted to further drying to expel any water or other volatile substances. The hardening or condensation process can be considerably accelerated by the addition of small quantities of catalytic or condensing agents, such for instance as acids, bases or salts.

During the condensation of the phenol-formaldehyde mixture to the infusible and insoluble product described a considerable quantity of water is liberated, and this may necessitate subsequent drying. Under certain conditions the liberated water may during the reaction period distribute itself unevenly throughout the mass in such manner as to impair its uniformity, and it may therefore be necessary in special cases to use anhydrous phenol and anhydrous formaldehyde, or a mixture of phenol and the polymers of formaldehyde (oxymethylene and paraform). The employment of these materials however involves additional expense, and I have discovered that a substantially dehydrated mixture of formaldehyde and phenol may be prepared by adding to the mixture of commercial phenol or its homologues and formaldehyde any readily water-soluble salt that possesses the property of abstracting water from the mixture. This

942,808

separation of water can be effected most readily and inexpensively by the use of ordinary commercial sodium chloride. If salt be added to a mixture of commercial formaldehyde and phenol the liquid separates into two layers; the heavier layer consists substantially of saturated brine containing small amounts of phenol, formaldehyde and other water-soluble products, while the lighter layer is of an oily character and comprises a substantially dehydrated mixture of phenol and formaldehyde or reaction products thereof. This lighter layer or oily liquid is soluble in alcohol, acetone and like solvents and is excellently adapted for the purposes of this invention, as well as for the numerous other purposes for which the hard, insoluble condensation product prepared therefrom is suitable. Or instead of adding a water-soluble salt I may heat a mixture of phenol and formaldehyde, preferably in a closed vessel or in an apparatus provided with a return condenser, until the mixture separates into two liquid layers, the one aqueous and lighter, and the other oily and heavier. The oily liquid may then be separated for use as above. Or mixture may be further concentrated until the water has been expelled by evaporation.

In either case the addition of small amounts of catalytic or condensing agents, as above described, will be found to accelerate the first stage of the reaction. The oily liquid however obtained may now be mixed with the desired proportion of pulverulent or granular abrasive material, after which the mixture is submitted to further heating or drying, either with or without the combined action of increased pressure.

The initial condensation product above referred to as possessing the characteristics of an oily liquid may be further heated or dried before mixing with the abrasive material, and under such treatment it will acquire increased viscosity until a point is attained at which it is of a sticky, plastic or rubber-like consistency but has not yet acquired the properties of infusibility and insolubility characteristic of the final product. In this plastic condition the condensation product is capable of mixing readily with any abrasive material, and the composition

formed by such mixture is ready to be subjected to further molding and hardening operations as described above.

For the purposes of this invention the partial reaction products of phenolic bodies and formaldehyde are to be regarded as equivalent to mixtures of these compounds.

In order to facilitate the mixing of the ingredients or to impart a desired color to the ultimate mass or to modify its properties in any respect, the addition of suitable proportions of other materials may be resorted to, as for instance solvents, dyes, pigments, or other solid or liquid materials.

The abrasive composition may before the final hardening be pressed or molded in suitable forms or molds, or while it is still plastic or liquid it may be applied, coated or painted on wood, paper, metals, or any other materials which it may be found advantageous to use as supports; after application to such materials it may be hardened and rendered insoluble by drying or heating as described above.

I claim:

1. The method of making an abrasive composition which consists in incorporating an abrasive material with a phenolic body and formaldehyde and transforming the same into an insoluble condensation product.
2. The method of making an abrasive composition which consists in incorporating an abrasive material with a phenolic body and formaldehyde and transforming the same into an insoluble condensation product by application of heat.
3. The method of making an abrasive composition which consists in incorporating an abrasive material with a phenolic body and formaldehyde and transforming the same into an insoluble condensation product by application of heat and pressure.
4. An abrasive or polishing composition containing an abrading or polishing agent, and an insoluble condensation product of a phenolic body and formaldehyde.

In testimony whereof, I affix my signature in presence of two witnesses.

LEO H. BAEKELAND.

Witnesses:
MARY L. SHORT,
MARY E. SCHOLTING.

UNITED STATES PATENT OFFICE.

LEO H. BAEKELAND, OF YONKERS, NEW YORK.

METHOD OF IMPREGNATING FIBROUS AND CELLULAR MATERIAL.

949,671.

Specification of Letters Patent.

Patented Feb. 15, 1910.

No Drawing.

Application filed February 18, 1907. Serial No. 383,156.

To all whom it may concern:

Be it known that I, LEO H. BAEKELAND, a citizen of the United States, residing at Yonkers, in the county of Westchester and State of New York, have invented certain new and useful Improvements in Methods of Impregnating Fibrous and Cellular Materials, of which the following is a specification.

The object of this invention is to provide a method of impregnating fibrous and cellular materials such as wood, wood-pulp, cotton, asbestos or the like, and imparting to the same additional strength and resistance to physical and chemical agents.

According to my invention there is produced synthetically within a fibrous body, and around the fibers or bundles of fibers constituting the same, a hard condensation product of phenols and formaldehyde. By the treatment of wood according to my method a soft or inferior wood can be transformed, either superficially or throughout its mass, into a material similar in character to the best grades of hard wood, and resembling mahogany, ebony, and the like.

The invention is based on the known fact that phenols and formaldehyde react under suitable conditions to yield solid condensation products. For instance ordinary phenol is capable of reacting with formaldehyde to produce a condensation product.

This reaction is accelerated by the application of heat and by the presence of so-called condensing agents, as for instance mineral or organic acids, such as hydrochloric or tartaric acids, salts, as for example zinc chlorides and the like. In this particular instance an alcohol-soluble product may be obtained if the formaldehyde be not used in excess of the molecular proportion; if however formaldehyde be used in larger proportions a very hard and insoluble condensation product results.

This latter product, in the absence of special coloring agents and as prepared from commercial materials, is usually yellow or brown in color, insoluble in all known solvents and inert in most chemical reagents, both acid and alkaline.

It is infusible, but chars at temperatures considerably exceeding 800° C. Chemically it may be regarded in its simplest form as a polymerized oxygenmethyl-methylene-glycol-anhydride or its homologues. Either of these materials is suitable for the purposes of my invention.

In order to carry my method into effect I impregnate the wood or other fibrous material with the reacting bodies before the reaction has occurred, and I so arrange the conditions that the reaction yielding the condensation product occurs within the fibrous material. This can be accomplished in several ways. For instance a mixture of phenol or phenols with formaldehyde, with or without condensing agents, may be introduced into the fibrous material, and the reaction permitted to occur therein. If desired the reaction may be accelerated by the application of heat. The mixture may be applied to the surface of the wood or other fibrous material, or the material may be immersed in the mixture, or the known means for increasing penetration, as for instance vacuum and pressure, may be resorted to.

Instead of mixing the condensing agent with the reacting bodies or a mixture of them, the condensing agent may be applied afterward. For instance wood may be dipped in or painted with a mixture of phenol and formaldehyde and afterward painted with or dipped in an acid solution, or a solution of zinc chloride or the like, which immediately starts the reaction. In cases in which a condensing agent is used it may be washed out after the reaction is complete, or it may be rendered harmless by the use of neutralizing agents. If for instance hydrochloric acid is employed as a condensing agent the impregnated material may be afterward soaked in water or in a slightly alkaline solution until the acid is removed or neutralized.

Instead of impregnating the wood or fibrous or cellular material with a mixture of reacting bodies, these may be introduced successively. For example the wood may be first impregnated with phenol and thereafter subjected to the action of formaldehyde either as a gas or solution, the action being hastened if desired by the use of heat or condensing agents or by the simultaneous action of heat and condensing agents.

Heat may be applied in any of the usual ways, as for instance by the use of hot air, hot water or steam, each of these methods having its advantages or disadvantages in particular cases.

In case it is desired to indurate loose fibrous materials, as for instance wood-pulp, cotton, asbestos or the like, it may be neces-

sary or desirable to subject the impregnated mass to pressure while the reaction is proceeding, in order to better insure its hardening or to determine a desired shape of the completed body. Special molds can be used for this purpose to obtain specified shapes, and the operation may be similar in some respects to the vulcanization of rubber products. The pressure may vary according to whether it is used merely for the purpose of preventing chemical dissociation or volatilization of the formaldehyde, or for giving a particular shape or configuration to the impregnated product. In the first case the pressure may be very slight, provided the heating of the impregnated product be started at sufficiently low temperatures. In some cases a pressure not exceeding fifteen pounds per square inch may be sufficient to counteract dissociation or volatilization, although ordinarily it is preferred to use a pressure of 50 to 100 pounds or more per square inch. If however the pressure be used for imparting a shape to the impregnated product, it becomes advisable to use much higher pressures, as those obtainable by the use of the lever press, screw press, hydraulic press or similar devices.

The method may be modified in various ways; for instance coloring agents or pigments may be introduced with the reacting bodies, before or after their application. Coloring agents may be mixed with the reacting bodies, or colors may be developed in or on the impregnated material by the action of appropriate agents. For instance oxidizing agents or alkaline compounds are found to darken the color of the impregnated wood or fiber. Instead of impregnating the whole mass of wood or fibrous material, the method may be so modified as to limit the impregnation to the outer portions, thus economizing the reagents and preserving the original character of the interior of the body, and yet hardening the outside to a sufficient extent for certain purposes. In case of white wood for instance such superficial impregnation will not only harden the wood but considerably increase its strength. The wood may be dried or otherwise treated before being subjected to the indurating treatment; and after such treatment it should be further dried to expel the water which was formed during the reaction or which may have been introduced with the formaldehyde solution.

Wood or fibrous material treated in accordance with my method is not only improved in its physical character, but it is found to be more resistant to chemical action and atmospheric agents; its density is increased, and its electrical resistance is likewise considerably increased.

The results obtained by the method described are far superior to those secured by

949,671

immersing the material in a solution of a gum or resin with subsequent drying. A mixture of phenol and formaldehyde possesses extraordinary penetrating qualities, far exceeding those of resinous solutions. No expense is involved for solvents. Furthermore as above stated it is possible to produce within the wood or like material condensation products which are totally insoluble and difficultly fusible, and which for these reasons could not be introduced into the body of the fibrous material by any known method.

Although the method may be carried out in the several modifications described above, I will give a specific example: Wood, for instance poplar, is impregnated with a liquid mixture of about equal volumes of ordinary commercial carbolic acid and cresol and commercial formaldehyde. The proportions of the latter may be varied in rather wide ranges; for instance, it may be used in double the amount of the carbolic acid, or be reduced to one-half of the amount of carbolic acid and yet give more or less satisfactory results. When an excess of formaldehyde or carbolic acid is used, this excess will be found in free condition after the reaction is over. In the liquid mixture described above I may dissolve some asphaltum, nigrosin or other suitable coal-tar dyes, so as to produce a darker color; or I may simply add some soluble iron salt, for instance ferric chloride, which not only influences the color but, furthermore, acts as a condensing agent. The impregnated wood is now submitted to slow and progressive heating, preferably in a closed vessel. It is advantageous to start at moderate temperatures, say about 50° C., and then gradually increase to about 125° C. The heating must be continued until the synthesis has proceeded far enough, which can be determined easily by examining the wood from time to time and observing its increasing hardness and the thickening of the fluid. This may take from two hours to several days, according to whether the heat has been applied gradually or rapidly and according to the size of the pieces of wood treated. In the case of large blocks of wood the heat penetrates slowly and consequently the action is proportionately retarded. The same method of procedure is applied to loose fibrous or cellular materials, for instance, sawdust, wood pulp or asbestos, with this difference, however, that during the progressive action of heating the mass may be compacted and agglomerated by submitting the same to pressure in suitable molds. It should be borne in mind that inorganic fibrous materials like asbestos can stand a considerably higher heat in this treatment than wood or other organic fibrous materials. For instance, impregnated asbestos can be heated to as high as 130

200° C. without danger of destruction. For that reason the heating process can be carried on quicker and more thoroughly. During the act of heating in the air some superficial oxidation takes place which considerably darkens the color of the impregnated objects. This color can still further be developed by dipping the objects in a dilute solution of carbonate of sodium or other alkaline substance, or in oxidizing agents like chromate of potassium, and then afterward drying in air. In the same way a dark red color may be developed by applying lead peroxid.

15 I claim:

1. The method of indurating fibrous and cellular materials, which consists in impregnating the materials with a phenolic body and formaldehyde under conditions capable of producing by synthesis an indurating condensation product, and causing the same to react within the body of the material to yield said indurating condensation product.

2. The method of indurating wood which consists in impregnating the wood with a phenolic body and formaldehyde under conditions capable of producing by synthesis an indurating condensation product, and causing the same to react within the body of the wood to yield said indurating condensation product.

3. The method of indurating fibrous and cellular materials which consists in impregnating the materials with a phenolic body and formaldehyde under conditions capable of producing by synthesis an indurating condensation product, and causing the same to react under pressure within the body of the material to yield said indurating condensation product.

4. The method of indurating fibrous and cellular materials which consists in impreg-

nating the materials with a phenolic body and formaldehyde under conditions capable of producing by synthesis an insoluble indurating condensation product, and causing the same to react within the body of the material to yield said indurating condensation product.

5. The method of indurating wood which consists in impregnating the wood with a phenolic body and formaldehyde under conditions capable of producing by synthesis an insoluble indurating condensation product, and causing the same to react within the body of the wood to yield said indurating condensation product.

6. The method of indurating fibrous and cellular materials which consists in impregnating the materials with a phenolic body and formaldehyde under conditions capable of producing by synthesis an insoluble indurating condensation product, and causing the same to react under pressure within the body of the material to yield said indurating condensation product.

7. The method of forming articles containing condensation products of phenols and formaldehyde, consisting in impregnating porous materials with phenols, subjecting the same to the action of formaldehyde under pressure in a closed receptacle, applying heat, maintaining the pressure of the gas sufficiently to prevent chemical dissociation of the forming condensation product, and continuing the operation until the infusible condensation product of phenols and formaldehyde is produced.

In testimony whereof, I affix my signature in presence of two witnesses.

LEO H. BAEKELAND.

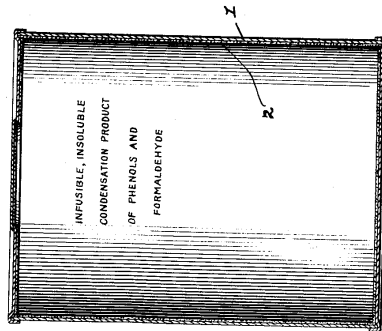
Witnesses:

CHAS. H. POTTER,
E. G. FULLAM.

L. H. BAEKELAND,
CONTAINER FOR FOOD PRODUCTS.
APPLICATION FILED OCT. 8, 1909.

957,137.

Patented May 3, 1910.



Witnesses:

C. H. Potter

N. P. Leonard.

Inventor:
Leo H. Baekeland,
By Eugene J. Damsel, Esq.,
Att'y.

UNITED STATES PATENT OFFICE.

LEO H. BAEKELAND, OF YONKERS, NEW YORK.

CONTAINER FOR FOOD PRODUCTS.

957,137.

Specification of Letters Patent. Patented May 3, 1910.

Application filed October 8, 1909. Serial No. 531,990.

To all whom it may concern:

Be it known that I, LEO H. BAEKELAND, a citizen of the United States, residing at Yonkers, in the county of Westchester and State of New York, have invented certain new and useful improvements in Containers for Food Products, of which the following is a specification.

Heretofore it has been proposed to coat metallic containers or boxes with varnishes or lacquers so as to make them more resistant to organic acids or other substances included or developed in some food-products. Shellac varnish, nitro-cellulose lacquers and oil varnishes have been used or proposed for this purpose. The main shortcoming of all these substances is that none of them withstands all the physical and chemical influences to which they may be subjected by the peculiar nature of certain food-products or during the canning process. For instance, none of these substances will withstand at the same time the dissolving action of alcohol in branded fruits and the influence of vegetable acids, or, again, they will be affected by the heat of the soldering operation during the canning process. In order to obviate these imperfections, I select a substance which withstands all influences to which it may be subjected in a food-container and is not affected by any known solvents; which furthermore withstands chemicals, is infusible and resistant at relatively high temperatures, as well as to steam and boiling water. All these valuable properties I find to be possessed by the so-called insoluble, infusible condensation products of phenols and formaldehyde. But inasmuch as these products are insoluble and infusible, I cannot apply them directly in the final condition, and therefore am compelled to resort to a round-about way in order to utilize this material. This is accomplished by starting from the so-called partial condensation products of phenols and formaldehyde which are either soluble or fusible and which after they are applied can, under a further application of heat, be transformed into the final insoluble and infusible condensation products. For this purpose I can use any soluble or fusible condensation product answering the above description, but I prefer more particularly to use a product made in a particular way as follows: 100 parts of carboic acid are heated with about 80 parts of formaldehyde and about 4 parts of am-

957,137

monia in a return-condenser until the active reaction is over, after which the separating water is eliminated and the mass is dissolved in alcohol or any other suitable solvent, the alcohol being used in about the proportion of 300 parts, more or less, according to the desired consistency of the solution. The latter is applied to the surface of the metal which has to be protected. This is done by the aid of brushing, by dipping, by spraying, or by any other suitable means. The next operation is drying at a moderate heat, so as to expel the solvent, after which the temperature is gradually raised above 100° C., preferably 130° C., or over. At these high temperatures the transformation into the insoluble, infusible condensation substance occurs rapidly. It is however advantageous to heat in closed vessels under increased pressure; in this way high temperatures can be utilized and the process is considerably shortened and a more homogeneous layer is obtained.

In order to produce better adherence of the protective coating, it is found advantageous to submit the metal to a preliminary "pickling" or acid treatment, so as to start with a clear unoxidized metallic surface. Adherence is also improved by introducing in the protective layer a certain amount of inert filling materials, as for instance pulverized silica, powdered glass, slate dust, asbestos, Cornwall stone, or similar materials. The protective layer can be applied directly to the containers after they are made or to the sheet metal before it is worked up into containers. Or the partial condensation product may be applied to the sheet metal, then the container may be constructed from the sheet metal, after which the formed container may be submitted to the action of heat, so as to produce the final infusible, insoluble condensation product. Instead of applying the partial condensation products in solution, they can be applied in any other suitable way, for instance in liquid form or in solid form, by dusting on the powdered partial condensation products, then afterward melting them onto the metallic surface which they shall protect. Instead of using commercial carboic acid, I can use pure phenol and, in fact, all homologs of phenol or mixtures thereof which are chemically equivalent to phenol. Instead of ammonia, I can use other bases or other so-called condensing agents, for in-

the act of formation of the final product, so they will therefore contribute to complete sterilization of the food-container.

The accompanying drawing, whereof the figure is a central vertical section, illustrates a sheet metal can 1, provided with an interior protective layer 2, containing an infusible, insoluble condensation product of phenols and formaldehyde.

I claim:—

1. As a new article of manufacture, a container for food-products consisting of a metallic receptacle provided with an interior protective layer including an infusible, insoluble condensation product of phenols and formaldehyde.

2. As a new article of manufacture, a container for food products consisting of a metallic receptacle provided with an interior protective layer including an infusible, insoluble condensation product of phenols and formaldehyde in conjunction with suitable fillers.

In testimony whereof, I affix my signature in presence of two witnesses.

LEO H. BAEKELAND.
Witnesses:
CHARLES H. PORTER,
ETHEL DANIELS.

D STA S PA OFFICE.

LEO H. BARKELAND, OF YONKERS, NEW YORK, ASSIGNOR TO GENERAL BAKELITE COMPANY, OF NEW YORK, N. Y., A CORPORATION OF NEW YORK.

IMPREGNATED COIL AND METHOD OF MAKING THE SAME

1,213,726. Specification of Letters Patent. Patented Jan. 23, 1917.

Application filed December 4, 1907. Serial No. 405,092.

To all whom it may concern:

Be it known that I, LEO H. BARKELAND, a citizen of the United States, residing at Yonkers, in the county of Westchester and State of New York, have invented certain new and useful Improvements in Impregnated Coils and Methods of Making the Same, of which the following is a specification.

The object of this invention is the provision of an electrical conductor in the form of a coil or equivalent structure, whereof the windings are embedded in and supported by an infusible and insoluble organic body. According to the invention I produce throughout the mass of the coils or windings of dynamo, motors, transformers and other electrical devices, a synthetic condensation product of phenols and formaldehyde, this condensation product serving not only as an insulator for the windings but as an efficient and durable support therefor. Owing to the infusibility of the supporting mass, such coils are enabled to endure, without injury, a far greater degree of overload than is the case where fusible or resinous products are used; and owing to the insolubility of the mass, it may be directly immersed in oil, and may be used under conditions involving exposure to water or steam, to acid or alkaline liquids, or to organic or inorganic solvents, without injury.

For a full understanding of my invention I will describe a preferred method of carrying the same into effect.

Phenol or its homologues is mixed with formaldehyde in approximately equal molecular proportions, with or without the addition of small proportions of catalytic or condensing agents, and the mixture is heated, preferably in a vessel provided with a return condenser. After some time, depending upon the temperature and the proportion of condensing agents used, the mixture separates into two layers, the one aqueous and the other oily or viscous; the latter represents the first reaction products and is hereinafter referred to as the "initial condensation product." This initial condensation product is soluble in alcohol, acetone, phenol and other solvents, but is only imperfectly and partially soluble in benzol. If sufficiently cooled it may become pasty or

stiff, and sometimes brittle, but is readily liquefied by application of heat, and in its fluid and mobile condition possesses excellent penetrative powers, and readily penetrates not only the coil-interstices, but also the fibrous coating of the coils, if such be used. If subjected to sufficiently prolonged heating under proper conditions it is finally transformed into a hard condensation product, which is insoluble in alcohol, acetone, phenol or glycerin, and remains hard at temperatures below 300° C.; at higher temperatures it does not fuse, although some carbonization may occur. This material is a solid, homogeneous, impervious, infusible, and insoluble body which possesses excellent insulating properties, and is hereinafter referred to as the "final condensation product." This final condensation product presents many advantages as compared with hard rubber, and other insulators as heretofore used. In particular, it may be mentioned that it is capable of withstanding temperatures at which hard rubber would be entirely destroyed, so that coils impregnated therewith can withstand a very heavy overload without injury. Furthermore, it does not fuse at any temperature, although as above stated, carbonization may take place when it is excessively heated. It possesses the important advantage, as compared with hard rubber, that it is free from sulfur, which is well known to exert a strong corrosive action upon copper, particularly at temperatures considerably above normal, and is also known to give rise under the oxidizing effects of air and light to disturbing traces of sulfuric acid.

The initial condensation product prepared as described above may contain some free water or other volatile constituents, and it is advisable to expel these by heat before transforming it into the final condensation product. Such heating should preferably be effected under reduced pressure and at low temperatures in order to avoid premature conversion with loss of mobility. The liquid condensation product is then applied to the coil in such manner as completely to impregnate the same, the impregnation being assisted, if necessary, by the application of increased pressure, or of vacuum. For the purpose of such impregnation, the initial

condensation product may be used alone or in admixture with other substances such as asbestos, insulating fillings and the like; or it may be applied in mixture with materials adapted to facilitate the coating or the subsequent hardening operation or to insure proper flexibility of the final coating. If desired the conductors may be previously coated with cotton, silk, asbestos, insulating varnishes or the like, which are then coated or impregnated with the initial condensation product. The coated conductor, coil or other construction is then subjected to a hardening operation to transform the initial condensation product into a final infusible and insoluble condensation product having the properties above described. Although in the case of thin insulating layers this may be accomplished by simple heating especially if the temperatures do not exceed 100° C., this is a slow and very uncertain process.

In order to hasten the transformation but more especially so as to obtain a product of maximum hardness and best qualities it is desirable to apply heat at temperatures considerably above 100° C., and in this case the hardening operation should be conducted under increased pressure; for otherwise the heating may expel volatile constituents or liberate gaseous decomposition products throughout the body of the material and in such an irregular way as to destroy its homogeneity, rendering it porous or cellular in character, and greatly impairing its value as an insulator. In certain cases as when the coil or other construction is closed or is covered by an external layer or envelope, or casing, the internal pressure developed by the volatile constituents liberated under the action of heat, may be sufficient to prevent foaming and to insure homogeneous hardening, but it is usually desirable or necessary to maintain during the heating or hardening process, an appropriate external pressure, as for instance by conducting the hardening operation in hermetically closed chambers, or envelopes, heat being applied in any suitable manner and the temperature being maintained preferably between 120° and 200° C. The pressure may be applied by means of compressed air or by a compressed inert gas; in the latter case superficial oxidation of the coating is avoided. As an alternative method the coating may be hardened while immersed in an inert liquid maintained under pressure; the liquid hydrocarbons or mineral oils being particularly suitable for this purpose. In this and in all other cases the hardening may be conveniently effected by passing through the conductor an electric current sufficient to heat the coating to the desired temperature and for a sufficient period of time. This hardening may be regarded, from a chemical point of view, as an effect due to the polymerization of the initial

condensation product, the material acquiring by and during the act of polymerization the qualities of infusibility and insolubility.

I am aware that it has been proposed to employ for insulating purposes a plastic body made by boiling together phenol and formaldehyde with forty to eighty per cent. of sulfuric acid having a concentration of 16° to 17° B_é, and I do not claim such process, which is entirely inapplicable to the impregnation of coils. In the first place, a product thus prepared persistently retains free acid, which would render it inapplicable for my purposes, and in the second place, a plastic body of the character described cannot be used under any conditions for purposes of impregnation. According to the present process there is first produced a liquid or readily-liquefiable, mobile condensation product which is applied to the impregnation of coils; and this mobile product is thereafter submitted to heat under such conditions as will result in its transformation, *in situ*, by a process of polymerization, into a solid, compact homogeneous and highly inert support for the windings. The term phenol employed in the claims is to be understood as including the homologues of phenol, such as cresol, and the term formaldehyde is to be understood as including the polymers and equivalents of formaldehyde.

An organic insulating composition adapted for coil impregnation is claimed in my divisional application Serial No. 879,946, filed December 31, 1914.

I claim:

1. The method of making coils for electrical uses, which consists in forming a coil having its windings in spaced relation, filling the interstices between the windings with a fluid and mobile phenolic condensation product, and then transforming said product, *in situ*, into a solid, homogeneous, impervious, insoluble, and infusible body, serving both as a support and as an insulator for said windings.

2. The method of making coils for electrical uses, which consists in forming a coil having its windings in spaced relation, filling the interstices between the windings with a fluid and mobile phenolic condensation product combined with a substance capable of increasing the flexibility of the final product, and then transforming said product, *in situ*, into a solid, homogeneous, impervious, insoluble, and infusible body, serving both as a support and as an insulator for said windings.

3. The method of making coils for electrical uses, which consists in forming a coil having its windings in spaced relation, said windings provided with a fibrous covering, filling the interstices between said windings and simultaneously impregnating said

fibrous covering with a fluid and mobile phenolic condensation product, and then transforming said product, *in situ*, into a solid, homogeneous, impervious, insoluble, and infusible body, serving both as a support and as an insulator for said windings.

4. The method of making coils for electrical uses, which consists in forming a coil having its windings in spaced relation, said windings provided with a fibrous covering, filling the interspaces between said windings and simultaneously impregnating said fibrous covering with a fluid and mobile phenolic condensation product combined with a substance capable of increasing the flexibility of the final product, and then transforming said product, *in situ*, into a solid, homogeneous, impervious, insoluble and infusible body, serving both as a support and as an insulator for said windings.

5. As a new article of manufacture, a coil for electrical uses whereof the windings are both separated and insulated by a solid, homogeneous, impervious, insoluble, and infusible phenolic condensation product, said condensation product serving both as a support and as an insulator for the coil windings.

6. As a new article of manufacture, a coil for electrical uses whereof the windings are both supported and insulated by a solid, homogeneous, impervious, insoluble, and infusible phenolic condensation product, combined with a substance capable of increasing its flexibility, said condensation product serving both as a support and as an insulator for the coil windings.

7. As a new article of manufacture, a coil for electrical uses whereof the windings are both separated and insulated by a solid, homogeneous, impervious, insoluble, and infusible phenolic condensation product, sub-

stantially free from water or volatile constituents, or acid-reacting components, said condensation product serving both as a support and as an insulator for the coil windings.

8. As a new article of manufacture, a coil for electrical uses whereof the windings are both separated and insulated by a solid, homogeneous, impervious, insoluble, and infusible phenolic condensation product, substantially free from water or volatile constituents, or acid-reacting components, but combined with a substance capable of increasing its flexibility, said condensation product serving both as a support and as an insulator for the coil windings.

9. As a new article of manufacture, a coil for electrical uses whereof the windings are provided with a fibrous covering, and are both separated and insulated by a solid, homogeneous, impervious, insoluble, and infusible phenolic condensation product, said condensation product serving both as a support and as an insulator for the coil windings.

10. As a new article of manufacture, a coil for electrical uses whereof the windings are provided with a fibrous covering, and are both supported and insulated by a solid, homogeneous, impervious, insoluble, and infusible phenolic condensation product, combined with a substance capable of increasing its flexibility, said condensation product serving both as a support and as an insulator for the coil windings.

In testimony whereof, I affix my signature

Witnesses:

H. S. TAYLOR,
MARY E. SCHOLZING.

LEO H. BAEKELAND.

Patented June 18, 1929.

1,717,600

UNITED STATES PATENT OFFICE.

HOWARD L. BENDER, OF BLOOMFIELD, NEW JERSEY, ASSIGNOR TO BAKELITE CORPORATION, OF NEW YORK, N. Y., A CORPORATION OF DELAWARE.

PHENOL-RESIN COMPOSITION.

No Drawing. Application filed November 10, 1928. Serial No. 147,919.

This invention relates to novel resinous compositions including reaction products of formaldehyde or its polymers, or other methylene-containing substances, with phenols, said resins characterized by a light and permanent color and excellent physical properties. These new resins are available for the manufacture of transparent or colored articles, light colored lacquers and enamels, for white or light colored molding compounds, and for other purposes.

If phenol or cresol and formaldehyde be caused to react in approximately equimolecular proportions, alone or in presence of 15 catalysts, resinous products are formed which however contain some uncombined phenol, since the reaction is not strictly quantitative. If the proportion of formaldehyde or equivalent methylene-containing body such as hexamethylenetriamine, be progressively increased, a point is ultimately reached where free phenol can no longer be detected. For example by reacting on phenol with about three molecular proportions of formaldehyde, in presence of small proportions of basic catalysts, resinous products result which are nearly colorless, and which do not darken or develop color on exposure to light and air as is the case when free phenol is present even in minute quantity. These resinous products contain however residual formaldehyde, presumably largely as paraform, in solid solution in the resin.

According to the present invention I prepare a phenolic resin characterized by absence of free phenol and presence of formaldehyde, paraform or equivalent methylene-containing body; and I bind this methylene-containing body, or the larger proportion thereof, in the form of a non-phenolic resin. Thereby I am enabled to obtain at will clear and substantially colorless, homogeneous resins which are reactive in the sense that by application of sufficient heat they undergo transformation to an infusible and insoluble body of resinoid characteristics.

Following are certain specific examples in accordance with the invention, it being understood that the examples are illustrative only, and the invention is not restricted to the particular materials, proportions or manipulations as therein described:

145 parts by weight of phenol are heated with 412 parts of 40% formaldehyde solution, in presence of 1-5 parts of sodium carbonate, in the form of a solid, homogeneous, impervious, insoluble, and infusible phenolic condensation product, substantially free from water or volatile constituents, or acid-reacting components, said condensation product serving both as a support and as an insulator for the coil windings.

8. As a new article of manufacture, a coil for electrical uses whereof the windings are both separated and insulated by a solid, homogeneous, impervious, insoluble, and infusible phenolic condensation product, substantially free from water or volatile constituents, or acid-reacting components, but combined with a substance capable of increasing its flexibility, said condensation product serving both as a support and as an insulator for the coil windings.

9. As a new article of manufacture, a coil for electrical uses whereof the windings are provided with a fibrous covering, and are both separated and insulated by a solid, homogeneous, impervious, insoluble, and infusible phenolic condensation product, said condensation product serving both as a support and as an insulator for the coil windings.

10. As a new article of manufacture, a coil for electrical uses whereof the windings are provided with a fibrous covering, and are both supported and insulated by a solid, homogeneous, impervious, insoluble, and infusible phenolic condensation product, combined with a substance capable of increasing its flexibility, said condensation product serving both as a support and as an insulator for the coil windings.

The present method, and the resins prepared thereby, are to be clearly distinguished from mixed resins prepared for example by commingling pre-formed phenol-methylene and urea-methylene resins; or by reacting with formaldehyde upon mixtures of phenols and urea, etc.; all such resins being subject to the objection mentioned above that they contain free phenol, unless prepared with a sufficient excess of formaldehyde or its equivalents so that a considerable excess of uncombined methylenes appear in the product.

Polymers of formaldehyde, and all bodies capable of engendering formaldehyde are to be regarded as equivalent to formaldehyde for the purposes of this invention.

Phenol-methylene resins containing para-toluenesulfonamide or resinous derivatives thereof, and the process of making the same, are specifically claimed in my copending application, Serial No. 147,620 filed November 10, 1926.

I claim:

1. Method of making a resin composition, comprising reacting a phenol with formaldehyde, the latter in excess of equimolecular proportions; and combining a portion at

least of the excess formaldehyde in the form of a resinous urea derivative.

2. Method of making a resin composition, comprising reacting a phenol with formaldehyde, the latter in excess of equimolecular proportions, in presence of a basic catalyst; and combining a portion at least of the excess formaldehyde, in presence of an acid catalyst, in the form of a resinous urea derivative.

3. The hereindescribed resin composition characterized by freedom from uncombined phenols, and by the presence of resinous phenol-methylene and urea-methylene derivatives.

4. Method of making a resin composition, comprising reacting a phenol with formaldehyde, the latter in excess of equimolecular proportions; and combining a portion at least of the excess formaldehyde in the form of a non-phenolic resin.

5. The hereindescribed resin composition characterized by freedom from uncombined phenols and uncombined methylene groups, and by the presence of a phenolic methylene resin and a non-phenolic methylene resin.

In testimony whereof I affix my signature.

HOWARD L. BENDER.

DISCLAIMER

1,717,600.—Howard L. Bender, Bloomfield, N. J. PHENOL-RESIN COMPOSITION. Patent dated June 18, 1929. Disclaimer filed July 25, 1933, by the assignee, Bakelite Corporation.

Hereby enters this disclaimer to the compositions set forth in claims 3 and 5 except where the "resinous phenol-methylene" of claim 3 and the "phenolic methylene resin" of claim 5 are of the kind formed by reaction of a phenol in the presence of excess molecular proportions of methylene and a catalyst.

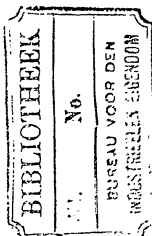
[Official Gazette August 29, 1933.]

DISCLAIMER

1,717,600.—Howard L. Bender, Bloomfield, N. J. PHENOL-RESIN COMPOSITION. Patent dated June 18, 1929. Disclaimer filed July 25, 1933, by the assignee, Bakelite Corporation.

Hereby enters this disclaimer to the compositions set forth in claims 3 and 5 except where the "resinous phenol-methylene" of claim 3 and the "phenolic methylene resin" of claim 5 are of the kind formed by reaction of a phenol in the presence of excess molecular proportions of methylene and a catalyst.

[Official Gazette August 29, 1933.]



gemaakt

29. MEI 1929.

PATENT SPECIFICATION

171,094

Convention Date (Austria) : Nov. 3, 1920.

Application Date (in United Kingdom) : Nov. 1, 1921. No. 29,035 / 21.

Complete Accepted : March 1, 1923.



COMPLETE SPECIFICATION.

Improvements in or relating to the Manufacture of Condensation Products from Formaldehyde and Urea, Thiourea or their Derivatives.

I, Dr. FRITZ POLLAK, a citizen of the Czechoslovakian Republic, of Lange-gasse 20, Vienna VIII, Austria, do hereby declare the nature of this invention and in what manner the same is to be performed, to be particularly described and ascertained in and by the following statement:—

The present invention has for its object to manufacture condensation products from urea (carbamide) and urea derivatives on the one hand and formaldehyde on the other hand which are found to be useful in many arts.

The reaction between urea and formaldehyde leads according to the conditions selected to very different results. Thus Goldschmidt (Berliner Berichte vol. 29 page 2438) has found that when a solution of urea in hydrochloric acid is caused to act on formaldehyde in excess in the cold a product is obtained which is insoluble in most solvents. In the German Patent No. 97,104 he states that by the action of urea on formaldehyde in the proportion by weight of 1 to 5 (1 molecule of urea to 4 molecules of formaldehyde) in alkaline solution and in the cold dimethylurea $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \cdot \text{OH}$

is obtained. This is denied by Einhorn and Hamburger (Berliner Berichte vol. 41, page 24) who obtain dimethylurea from 1 molecule of urea and 2 molecules of formaldehyde in the presence of a little hydroxide of barium at 25 to 30° Centigrade. In a similar manner monomethylurea is obtained by the action of urea in excess and in the presence of a very small quantity of hydroxide of barium on formaldehyde when cooling with ice. Lastly it has been proposed in

[Price 1/-]

Specification No. 151,016 to carry out the reaction in the absence of condensing agents and in the heat for obtaining condensation products which are believed to be fit for industrial applications and which are quite distinct from dimethylcarbamide. If the ingredients, for instance a mixture of 5 parts of a commercial solution of (say 40%) formaldehyde and 1 part of carbamide are caused to react for only a relatively short period, an initial condensation product still soluble in water is formed. If, however, the ingredients are caused to react under other conditions, for instance by heating 6 parts of a commercial solution of formaldehyde and 1 part of carbamide until nearly half the liquid has been distilled off, the resulting condensation product will be still fluid in a heated state, but it will gelatinize on being cooled. The gelatinous product obtained by cooling is moreover capable of being hardened, whereby final products are obtained which are colourless and transparent as well as fairly inert to chemical agents.

Now it has been found that by means of this reaction condensation products fit for use in industry can be obtained, if in presence of basic condensation agents the reaction of formaldehyde on carbamide or thio-carbamide or their derivatives is brought about by heating and if the heating is continued up to the formation of easily gelatinizing products, which in the further course of the heating are hardened to form a glass-like mass. During this reaction most likely dimethylcarbamide is formed as an intermediate product. It has been found that ammonia is a very suitable condensing agent in connection with this reaction. Pyridine for instance, is also a suitable

2

171,094

condensing agent in certain cases. But whatever name may be used as a condensing agent, it undoubtedly results in a considerable improvement of the technical results.

Further it has now been found that it is essential to avoid as far as possible the presence of free formaldehyde in the subsequent treatment of the initial condensation products. For this purpose in making the soluble initial condensation product, a smaller proportion of formaldehyde is to be made use of than corresponds to 3 molecules of formaldehyde to 1 molecule of urea, whereas heretofore much larger quantities of formaldehyde had been caused to enter into the reaction.

The final product obtainable by the present process of the reaction between urea and formaldehyde is a limpid transparent uncoloured mass insoluble in acid and alkalies which is particularly distinguished by its indifference to acids even to nitric acid. This mass shows a much higher resistance against the attack of water and is also much harder than the final product heretofore obtained.

Its specific gravity is 1.3 and it is carbonised only at temperatures above 300° Centigrade, its hardness is approximately that of the entirely hardened condensation products of phenols and formaldehyde, its fracture is conchoidal and it may be very easily saved, turned, bored, filed and polished and it has a high lustre.

The initial products of the chemical condensation are uncoloured transparent limpid liquids readily soluble in water. By heating these initial products for a short time they are at first converted into another condensation product which is intermediate in character between the initial and the final products above described and which is hereinafter referred to as the intermediate condensation product. These latter swell with water, do not fuse together in the heat but after removal of the water contained in the same they fairly closely resemble soft rubber.

The following are examples of carrying into practice the improved process:—

EXAMPLE 1.

102 parts by weight of a commercial solution of formaldehyde (containing 40% by volume which equals 36% by weight of pure formaldehyde) are mixed with 5 parts by weight of 20% ammonia; to the mixture of formaldehyde and hexamethylenetetramine thus formed 60 parts by weight of urea in a solid state are added. The urea is dissolved under con-

siderable spontaneous cooling. When the urea is completely dissolved the solution is heated in a boiler with a reflux condenser which brings about an exothermic reaction. Boiling is maintained only until the mass does not become turbid on cooling. Then the product of reaction is brought into a vacuum apparatus and distilled in a water-bath until the residue has a syrupy consistency. The mass is then filled into moulds and cautiously heated to a temperature of 70 to 75° Centigrade until it is converted into a hard transparent body. Then the body is further cautiously heated, the temperature being gradually raised to 90° Centigrade and the mass becomes completely hard. By drying and/or making the mass turbid in any suitable way imitations of amber, ivory, jet, corals, tortoise-shell, horn, mother of pearl and so on may be obtained therefrom.

EXAMPLE 2.

If in Example 1 for the quantity of ammonia used as a condensing agent an equivalent of pyridine is used, substances are obtained which are closely similar to those obtained in Example 1.

As above mentioned the hardening of the initial reaction products may also take place in the presence of filling substances of any kind; for instance, the product may be mixed with loose pulverulent or fibrous and cellular materials such as wood-pulp, asbestos fibres, chalk, plaster of paris, carborundum, sand or the like, then brought into moulds and hardened either simultaneously or subsequently. Or, porous substances such as wood, paste-board or asbestos fabric may be impregnated with the initial reaction products or a solution of the same and then hardened, or the solution may be used for impregnating steam packings piston rings or the like and may then be converted by the heat of the steam into the insoluble and hard form. These solutions may also be applied to an endless band of paper fabric or the like whereupon the solvent is permitted to evaporate and the band is permitted to be dried in such a manner that the successive layers are cemented to each other and the mass is hardened whereby homogeneous round bodies are obtained. Or, the intermediate condensation product—either alone or mixed with substances soluble or insoluble in the same—may be applied to any suitable backing and then hardened.

Instead of urea, thiourea or substitution products of urea or thiourea may be used.

Having now particularly described and

UNITED STATES PATENT OFFICE.

CARLETON ELLIS, of MONTCLAIR, NEW JERSEY.

MOLDING COMPOSITION.

No Drawing. Application filed October 18, 1922. Serial No. 595,279.

To all whom it may concern:

Be it known that I, CARLETON ELLIS, a citizen of the United States, and a resident of Montclair, in the county of Essex and State of New Jersey, have invented certain new and useful improvements in Molding Compositions, of which the following is a specification.

This invention relates to a molding powder and process of making same which from urea or its appropriate derivatives and formaldehyde or its appropriate derivatives. The object of the present invention primarily is to render available the means to produce a white molding powder which when hot-pressed will flow to take the shape of a mold and will yield a clear, transparent article or one possessing the whiteness of porcelain or one which by suitably tinting will give the color of ivory or old ivory or delicate shades of pink, lavender or other colors that may be desired. It also may be added that the composition may of course be employed for making dark colored articles such as brown or black but as these may be readily made from molding powders now available compositions of this character do not fill a want as urgent as that which would be supplied by the white or light colored molding compositions. The resinous condensation products of phenol and formaldehyde are not very satisfactory for making light colored products because of the tendency to turn reddish. Thus cigarette holders and the like made of such material and originally of an amber color may acquire a reddish tone which greatly impairs the appearance.

In the present invention a composition is rendered available which may be molded into various articles, transparent or possessing a pure snow-white or light color not darkening or discoloring through the action of light or air under normal conditions of use.

To produce a molding powder which will meet commercial requirements means primarily one which can be molded very rapidly requiring only a few minutes' time, for example, 3 to 5 minutes for thin pieces and 5 to 10 minutes for heavier articles. The labor cost of molding requires such a molding powder to be very rapidly molded to shape. In the present instance it is desirable in some cases to have available a powder

derived material which when placed in the mold and exposed to the action of a hot press will first flow to every corner of the mold to make a sharp impression and then will set or become thermo-rigid so that the articles can be taken out of the mold just as rubber or hard rubber is cured under heat and pressure.

For this purpose dimethylol urea or its products of dehydration may be used. Compounds formed by the reaction of formaldehyde on urea have been frequently discussed in the literature as for example by Goldschmidt, Berichte 1896, 2438; Chem. Ztg. 1897, 46, 460 and 586; Holzer, Berichte 1884, 17, 659; 18, 3302; Tollens, Berichte 1896, 2751; Einhorn and Hamburger, Berichte 1908, 41, 24; Dixon, Trans. Chem. Soc. 1918, 113, 238, and others.

In the present invention it is particularly an object to mold dimethylol urea or its appropriate derivatives or dehydration products with or without a filler.

The preparation of a molding compound which works properly in the mold is one which involves no little difficulty in a product of this sort which in the preferred form has to be white in color. The piece undergoing molding should not blister through the evolution of gases or water vapor and should not stick to the mold or act upon the metal surface of the latter. Usually the article is required to have a high gloss. It also in many cases is required to be infusible and difficult to ignite. A product which may be used to comply favorably with the foregoing conditions is obtained from dimethylol urea preferably in the presence of an acid catalyst which does not have a bad effect on the mold. Phthalic anhydride may for example be used in some cases while in other cases oxalic acid may be employed. Trichloroacetic acid has very rapid setting action. By keeping the composition slightly on the acid side the heat does not tend so much to yellow the material as is the case when an alkaline substance is present.

A suitable general procedure is the following. 1. React on urea and aqueous formaldehyde employing a base such as caustic soda or calcium or barium hydrate to neutralize or render the solution slightly alkaline whereby methylol or dimethylol urea is formed. Preferably proportions of formaldehyde greater than that forming the

to 3 molecules of formaldehyde to 1 molecule of the urea and heating continuously the mixture to which if desired pulverulent or fibrous filling materials may be added until there is effected the formation of a hard insoluble final product.

3. The material obtained by reacting on urea, thiourea or their derivatives with formaldehyde in presence of a condensing agent having basic properties, the formaldehyde being present in a smaller proportion than would correspond to 3 molecules of formaldehyde to 1 molecule of the urea, and heating the mixture until the first formed liquid condensation product after gelatinisation has been converted into a hard body which product is a fully transparent mass characterised by the specific gravity 1.3.

Dated this 1st day of November, 1921.
DR. FRITZ POLLAK,
Per Boulf, Wade & Tennant,
111 & 112, Hatton Garden, London,
E.C.1.
Chartered Patent Agents.

Redhill: Printed for His Majesty's Stationery Office, by Love & Malcomson, Ltd.—1923.

ascertained the nature of my said invention and in what manner the same is to be performed, I declare that what I claim is:—

1. A process for manufacturing condensation products which consists in reacting on urea, thiourea or their derivatives with formaldehyde in presence of a condensing agent possessing basic properties, the formaldehyde being present in a smaller proportion than would correspond to 3 molecules of formaldehyde to 1 molecule of the urea, and heating the mixture until there is effected the formation of a liquid initial condensation product gelatinising in the heat and capable of transformation into a hard insoluble final product.

2. A process for manufacturing condensation products which consists in reacting on urea, thiourea or their derivatives with formaldehyde in presence of a condensing agent possessing basic properties, the formaldehyde being present in a smaller proportion than would correspond

monomethylol compound is desired. Even though the solution is rather concentrated the dimethylol urea as a rule does not separate immediately but if allowed to stand will form a white magma. While the dimethylol persists in solution in a super-saturated or colloidal state it may be treated advantageously as follows.

2. Acidulate the solution with preferably a strong mineral acid, mineral acids such as phosphoric, sulphuric or hydrochloric acid having the greatest activity.

3. When acidulated with a strong acid reaction usually takes place quite rapidly with evolution of heat and the liquid sets to a white mass. After a time the mass cast in a mold may be removed and it will be found quite hard. Thick blocks of the material will frequently have a different structure in the exterior layers from the center. The outer layers will have a pearly slightly translucent appearance while the interior will be white and opaque. This may be due to overheating of the central portion. In any event the exterior layers having the translucent appearance when allowed to dry for several weeks at room temperature or more rapidly by cautious vacuum drying give a clear transparent very hard material. During the drying shrinkage occurs and if the reaction has progressed so that white opaque material forms in the center the shrinkage of the exterior takes place in such a way as to cause cracks.

In a number of cases cast articles have gradually become transparent on standing for several weeks but at the same time the cast article has fallen into small fragments due to shrinkage strains. The reaction mixture may therefore be poured out in thin layers and overheating avoided so that the entire material is of a milky translucent appearance.

4. This milky solid in acid condition may be pulverized and dried by general heating as for example in a vacuum dryer or it may be allowed to dry in the air. This takes place more rapidly when the material is pulverized. After drying out somewhat in the open air it becomes very hard to grind and a ball mill may be used.

5. The powder or fragments obtained by drying and which in most cases are clear and transparent may then be molded in a hot press employing a temperature of say 320° F. and a pressure which is normally higher than that employed in molding operations. Plastics very generally are pressed at one ton per square inch but in the present case I prefer to use two tons per square inch to consolidate the material. In this way a clear transparent water white or light colored molded article may be obtained.

Ordinarily aqueous formaldehyde of 40 per cent strength may be used or the gas it-

Sheeted material or coarse pieces or tableted material offers the most satisfactory results in quick molding in some cases especially at temperatures above 350° F.

What I claim is:

1. The process of making a white molding powder which comprises incorporating urea and formaldehyde in about the proportions to form dimethylol urea in the presence of water adding an alkaline substance and allowing reaction to take place to about the point of turbidity, neutralizing, incorporating the resulting solution with a white filler, and drying.

2. The process which comprises mixing a compound of urea and formaldehyde with a filler, drying and baking to the point where the mix will flow in the mold under heat and pressure, then solidify quickly.

3. In the process of making a commercial-ly-feasible molding composition from urea and formaldehyde capable of being molded to a rigid article by hot-pressing for only a few minutes the step which comprises baking a mixture of the urea-formaldehyde material and a filler until reaction has progressed to a point at which the mix will flow in the mold and quickly set without blistering.

4. A molding powder containing dehydrated dimethylol urea and a white filler.

5. A molding powder comprising a baked mixture of a methylol urea and a white filler.

6. A molding powder comprising baked methylol urea, asbestos fibre and a white mineral powder.

7. A molding powder comprising white methylol urea and a pure white mineral powder.

8. A molding powder comprising dried methylol urea, incorporated with a filler and capable of flowing in a hot-press and quickly setting.

9. A molding composition in comminuted form comprising dehydrated methylol urea and a filler.

10. A molding composition in fragmental form comprising a fusible mix containing a strongly dehydrated urea-formaldehyde compound intimately admixed with a filler.

11. A milky solid in acid condition obtained from the reaction mixture of urea and formaldehyde and a base, by the addition of an acid.

12. A dried material obtained by adding an acid to the reaction product of urea, formaldehyde, and a base, and drying the resultant product.

13. A molded product obtained by adding an acid to the reaction mixture of urea, formaldehyde, and a base, drying the resultant product, and molding the same under pressure greater than one ton per square inch.

14. A molding powder comprising methylol urea dehydrated to a point where it will just flow in a mold under a pressure of two tons at a temperature of about 320-350° F.

15. A clear transparent light colored molded article obtained from methylol urea in the presence of a catalyst causing quick setting.

16. A clear transparent light colored molded article obtained from a mixture approaching dimethylol urea in composition in the presence of a catalyst causing quick setting.

17. A molding composition containing methylol urea and free from alkaline reacting substances.

18. A molding composition containing methylol urea, a filler, and a salt.

19. A process which comprises reacting urea and formaldehyde together in the presence of a base, and then acidifying the resulting product to produce setting.

CARLETON ELLIS.

PATENT SPECIFICATION

1,929,493

3

prising a polyhydric phenol and a fusible condensation product of urea and formaldehyde, said powders being substantially dry and free from volatiles.

11. The product of claim 10 in which said polyhydric phenol is a dihydric phenol.

12. The product of claim 10 in which said polyhydric phenol is resorcinol.

13. In the manufacture of molded articles under heat and pressure, the improved process which comprises applying heat and pressure to a substantially dry, fusible molding composition, said shape and then harden said composition, said molding composition comprising a substantially dry mixture of a polyhydric phenol and a fusible urea formaldehyde condensation product, the

ARTHUR M. HOWALD.



458,877

Application Date : Oct. 23, 1935. No. 29,285 / 35.

Complete Specification Left : Oct. 19, 1936.

Complete Specification Accepted : Dec. 29, 1936.

PROVISIONAL SPECIFICATION.

Improvements in the Treatment of Fabrics for the Production of Non-crease Effects.

I, ARTHUR CARPMAEL, British subject, of 24, Southampton Buildings, London, W.C.2, do hereby declare the nature of this invention (which has been communicated to me by I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, a joint stock company organised under the laws of Germany, of Frankfurt-on-Main, Germany,) to be as follows :—

10 This invention relates to improvements in the treatment of fabrics for the production of non-crease effects.

It is well known to render fabrics of vegetable fibres resistant to creasing by producing insoluble condensation products within the fibre starting from substances which are soluble. In the first place the known phenol-formaldehyde condensation products which produce resins have been proposed, but have not found practical use, since the resins are sensitive to water light and air and easily change colour. In consequence thereof hitherto only such resinous substances as are derived from urea and the like have been used on a large scale.

Such resinous products are, however, only formed in the presence of more or less acid catalysts at higher temperatures, so that the fibrous material may easily be affected.

The present invention relates to a particularly advantageous method of manufacture of non-crease fabrics.

According to this invention there are used for the condensation instead of urea amino derivatives of 1,3,5-triazine or its substitution products. These derivatives are distinguished from urea and the like by the advantageous fact that the condensation within the fibre can be carried

out without the presence of acid catalysts, whereby the resistance of the fibre is much better preserved. The touch of the fabric is little influenced by the treatment according to the present invention and may be improved by the addition of suitable expedients. The resistance to creasing remains even after strong washing several times repeated. The process may be carried out by impregnating the fabric with an aqueous solution of the amino-triazine compound in the presence of formaldehyde, drying the fabric and heating it above 100° C. The water soluble intermediates which are first formed in the condensation (probably methylol compounds) may likewise be isolated and used as such for the preparation of the impregnating liquors.

The presence of acid catalysts certainly accelerates the reaction, but it is not necessary. The effect of resistance to creasing can be obtained by carrying out the condensation in a neutral or even an alkaline medium.

As an example 20 parts of melamine are dissolved in hot water and 60 parts of formaldehyde of 40% strength are added. The solution is made up to 200 parts, a fabric of viscose silk is impregnated therewith, centrifuged, dried at a moderate temperature and then heated for about 40 minutes at 145 to 150° C. A fabric of good resistance to creasing and of soft touch is obtained.

Dated this Twenty-third day of October, 1935.

CARPMAELS & RANSFORD,
Agents for Applicant,
24, Southampton Buildings, London,
W.C.2.

COMPLETE SPECIFICATION.

Improvements in the Treatment of Fabrics for the Production of Non-crease Effects.

I, ARTHUR CARPMAEL, British subject, of 24, Southampton Buildings, London, W.C.2, do hereby declare the nature of this invention (which has been communi-

cated to me by I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, a joint stock company organised under the laws of Germany, of Frankfurt-on-Main, Germany,) and

for the production of non-crease effects substantially as described in the Examples.

3. Fabrics of vegetable fibres whenever treated by the process claimed in any of the foregoing claims or by any process which is an obvious chemical equivalent thereof.

Dated the 19th day of October, 1936.

CARPMAELS & RANSFORD,
Agents for Applicant,
24, Southampton Buildings, London,
W.C. 2.

Abingdon: Printed for His Majesty's Stationery Office, by Burgess & Son.
[Wt. 80312.—125/3/1937.]

hot water and 60 parts of formaldehyde of 40% strength are added. The solution is made up to 200 parts, a fabric of viscose artificial silk is impregnated therewith, centrifuged, dried at a moderate temperature and then heated for about 40 minutes at 145 to 150° C. A fabric of good resistance to creasing and of soft touch is obtained.

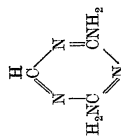
EXAMPLE 2.

20 parts of melamine are dissolved in the hot in 80 parts of a formaldehyde solution of 40% strength, which has been made alkaline by the addition of a small quantity of sodium carbonate. The pulp of crystals which forms on cooling is filtered off or the reaction mixture may be evaporated to dryness in vacuo and then finely powdered. In this manner about 45 parts of a water soluble intermediate are obtained.

20 parts thereof are dissolved in about 100 parts of hot water. Then a cotton fabric is impregnated with this solution, dried and steamed for about an hour. The cotton material exhibits a good non-crease effect, whereas when working with the condensation product of urea and formaldehyde in an analogous manner no effect is obtained.

EXAMPLE 3.

10 parts of formoguanamine of the formula:



are dissolved in hot water and 38 parts of 100 formaldehyde of 40% strength. The solution is made up to 100 parts and an artificial silk material is treated therewith as described in Example 1. The fabric exhibits a good non-crease effect.

Having now particularly described and ascertained the nature of my said invention and in what manner the same is to be performed, I declare that what I claim is:

1. Process for the treatment of fabrics of vegetable fibres for the production of non-crease effects by impregnating the fabrics with mixtures of aldehydes of low molecular weight and amino-derivatives of 1.3.5-triazine or their substitution products, or with water soluble condensation products thereof, and heating the fabrics to elevated temperatures in order to form the water insoluble condensation products.

2. Process for the treatment of fabrics

what manner the same is to be performed, to be particularly described and ascertained in and by the following statement:—

5 This invention relates to improvements in the treatment of fabrics for the production of non-crease effects.

It is well known to render fabrics of vegetable fibres resistant to creasing by producing insoluble condensation products within the fibre starting from substances which are soluble. In the first place the known phenol-formaldehyde condensation products which produce resins have been proposed, but have not found practical use, since the resins are sensitive towards light and air and easily change colour. In consequence thereof hitherto only such resinous substances as are derived from urea and the like have been used on a large scale.

Such resinous products are, however, only formed in the presence of more or less acid catalysts at higher temperatures, so that the fibrous material may easily be affected.

The present invention relates to a particularly advantageous method of manufacture of non-crease fabrics.

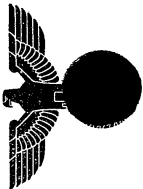
According to this invention there are used for the condensation instead of urea amino derivatives of 1.3.5-triazine or its substitution products. These derivatives are distinguished from urea and the like by the advantageous fact that the condensation within the fibre can be carried out without the presence of acid catalysts, whereby the resistance of the fibre is much better preserved. The touch of the fabric is little influenced by the treatment according to the present invention and may be improved by the addition of suitable expedients. The resistance to creasing remains even after strong washing several times repeated. The process may be carried out by impregnating the fabric with an aqueous solution of the amino-triazine compound in the presence of formaldehyde, drying the fabric and heating it above 100° C. The water soluble intermediates which are first formed in the condensation (probably methylol compounds) may likewise be isolated and used as such for the preparation of the impregnating liquors.

The presence of acid catalysts certainly accelerates the reaction, but it is not necessary. The effect of resistance to creasing can be obtained by carrying out the condensation in a neutral or even an alkaline medium.

The following examples illustrate the invention:—

EXAMPLE 1.

20 parts of melamine are dissolved in



AUSGEGEBEN AM
21. MÄRZ 1940

Bibliothek
A. Techn. Hochsch. Stuttgart
Patentschriftenstelle

REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr 689 444

KLASSE 12 p GRUPPE 10

G 91787 IV c/12 p

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel

in Basel, Schweiz

Verfahren zur Herstellung von 2, 4, 6-Triamino-1, 3, 5-triazin (Melamin)

Patentiert in Deutschen Reiche vom 20. Dezember 1935 ab

Patenterteilung bekanntgemacht am 7. März 1940

Die Priorität der Anmeldung in der Schweiz vom 14. Dezember 1935 ist in Anspruch genommen

Es ist bekannt, daß Melamin durch Umsetzung von Sulfocyanursäuremethylester mit einem Überschuß von starkem wädrigem Ammoniak bei 180° unter geeigneten Bedingungen in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden kann (vgl. Berichte 18 [188], S. 2758). Bei dieser Umsetzung tritt jedoch ein Verlust an Kohlenstoff infolge der Entstehung des zudem sehr unangenehm riechenden Methylmercaptans ein.

Dieser Uebelstand wird vermieden bei einem andern bekannten Verfahren, gemäß welchem Melamin aus Dicyandiamid durch Erhitzen im Autoklaven mit ungefähr gleichen Mengen wädrigen Ammoniaks auf 160 bzw. 120° gewonnen wird (vgl. Journal Am. Chem. Soc. 43 [1921], S. 2233; Berichte 46 [1913], S. 2337). Hierbei werden aber bei weitem nicht die Ausbeuten wie nach obigem Verfahren erhalten (26 bzw. 35%).

Des ferneren ist in J. Am. Chem. Soc. 44, 504 (1922) eine Angabe enthalten, gemäß welcher Melamin beim Erhitzen einer Lösung von Dicyandiamid in flüssigem Ammoniak während einiger Stunden auf 100° gebildet wird. Die Nachprüfung ergab jedoch, daß nach diesem Verfahren bei östündigem Erhitzen nur 28% Ausbeute entstehen.

Es ist weiter bekannt, daß, wenn man Di-

cyanamid ohne Zusatz von Ammoniak über den Schmelzpunkt erhitzt, unter Ammoniakentwicklung neben anderen Produkten Melamin entsteht (J. pr. Ch., 13, 331, 1876). Die genannte Literatursstelle gibt jedoch keine Angaben über die Höhe der Ausbeute. Eine Nacharbeitung des Versuches hat ergeben, daß die Ausbeute an Melamin etwa 20% beträgt.

Schließlich wurde auch schon Dicyandiamid mit o-Tolunitril in äthylalkoholischer Lösung mit o-Tolunitril in Ammoniak erhitzt (Gazz. Chim. It. 66, 648, 1930), wobei das o-Tolunitril unverändert zurückgewonnen und neben ein Gemisch von je nach den Reaktionsbedingungen wechselnden Mengen Ammelin und Melamin erhalten wurde. Näheres über die Reaktionsbedingungen sowie Ausbeutengaben sind obiger Literatursstelle nicht zu entnehmen. Versuche unter verschiedenen Bedingungen, die analogen an obiger Stelle beschriebenen Versuchen entnommen wurden, ergaben Ausbeuten zwischen 30,5 und 34,5% Melamin.

Es wurde nun gefunden, daß man bei der Herstellung von Melamin aus Dicyandiamid bzw. Cyanamid in Gegenwart von Ammoniak wesentlich höhere Ausbeuten erhält, als es nach irgendeinem der bekannten vergleich-

baren Verfahren möglich ist, wenn man gleichzeitig folgende Bedingungen einhält:

1. Durchführung der Reaktion in Abwesenheit von Wasser oder in Gegenwart von nicht wesentlich mehr als 10% Wasser, berechnet auf das Umsetzungsgemisch. Vermindert man z. B. bei dem in Absatz 2 der Beschreibung erwähnten Verfahren die Menge des Wassers bzw. des wädrigen Ammoniaks auf 10% oder weniger des angewandten Dicyandiamids, so ergibt sich eine Erhöhung der Melaminausbeute auf ungefähr das Doppelte der gemäßigten Verfahren bestenfalls erhaltenen.

2. Einhaltung einer Temperatur von mindestens etwa 110°. Erhitzt man eine Lösung von Dicyandiamid in flüssigem Ammoniak 6 Stunden statt auf 100°, wie bei dem in Absatz 3 der Beschreibung erwähnten Verfahren, auf 110°, so verdoppelt sich auch hier die Ausbeute; erhöht man die Reaktionstemperatur weiter auf 160°, so werden nach derselben Reaktionszeit 98% Ausbeute erhalten.

3. Beim Arbeiten ohne Zusatz von Ammoniak, d. h. in Gegenwart des bei der Erhitzung der Ausgangsstoffe gebildeten Ammoniaks, führt der Zusatz fester, inerte Verdünnungsmittel zu einer wesentlichen Erhöhung der Ausbeute gegenüber den entsprechenden bekannten Verfahren, die entweder ohne Verdünnungsmittel (vgl. Absatz 4 der Beschreibung) oder in Gegenwart flüssiger Verdünnungsmittel (vgl. Absatz 5 der Beschreibung) arbeiten. So erhält man z. B. beim Erhitzen von Dicyandiamid ohne Zusatz von Ammoniak in Gegenwart eines festen, inerten Verdünnungsmittels 50% Ausbeute, d. h. mehr als das Doppelte bzw. das Anderthalbfache der bei obenerwähnten Verfahren erhältlichen.

Bei Durchführung der Umsetzung unter Zusatz von Ammoniak ist die Verwendung von Verdünnungsmitteln nicht notwendig, doch hat sie sich auch hier ausgedehnt der stark exothermen Natur der Umsetzung zwecks Zweckmäßigkeit erwiesen. Als Verdünnungsmittel können hierbei sowohl feste als flüssige Substanzen verwendet werden, welche wasserfrei oder wasserarm sind. Als feste Verdünnungsmittel sind verwendbar Stoffe von hoher Wärmeaufnahme- bzw. -leitfähigkeit, z. B. Eisenpulver, Kupferpulver, Zinkpulver u. dgl. Flüssige, als Verdünnungsmittel verwendbare Stoffe sind z. B. Benzin, Methylalkohol, Äthylalkohol, Nitrobenzol u. dgl. Als Verdünnungsmittel kommt auch flüssiges Ammoniak in Betracht, dessen Anwendung sich als ganz besonders günstig erwiesen hat. Es wurden hierbei nahezu theoretische Ausbeuten an Melamin erreicht.

Die in Frage kommenden Umsetzungstempe-

peraturen liegen zwischen 100 und 250°. Als am günstigsten haben sich Temperaturen zwischen 120 und 200° erwiesen.

Das Melamin kann aus den erhaltenen Gemischen beispielsweise durch Kristallisation aus Wasser oder durch Sublimation in reiner Form erhalten werden.

Auch Cyanamid kann in analoger Weise für die Herstellung von Melamin verwendet werden.

Ferner kann technisches Ca-Cyanamid nach Umwandlung in Dicyandiamid oder Cyanamid bzw. ein Gemisch dieser beiden Verbindungen zur Herstellung von Melamin dienen.

Das in den folgenden Beispielen verwendete Dicyandiamid ist, wo nichts anderes angegeben ist, das technische Produkt. Die angegebenen Ausbeuten an Melamin beziehen sich auf unmittelbar zur Wägung gebrachtes, aus den Umsetzungsgemischen hergestelltes Reinelement. Das Umkristallisieren wird mit siedendem Wasser vorgenommen, welchem im Laufe des Abkühlens etwas Natronlauge zugefügt wird, um das Ausscheiden von etwa vorhandenen Ammelin zu verhindern.

Beispiel 1

200 g Dicyandiamid werden mit 20 cm³ konzentriertem wädrigem Ammoniak vermischt und in einer Bombe 12 Stunden bei 135° umgesetzt. Das Endprodukt enthält 60% Melamin, berechnet auf das verwendete Dicyandiamid.

Beispiel 2

7 kg Dicyandiamid und 6 l Methylalkohol werden im Rührautoklaven nach dem Einpressen von 3 atm. Ammoniakgas während 12 Stunden bei 150° erhitzt, wobei ab 100° die Temperatur je Stunde um je 10° gesteigert wird. Der Druck steigt auf 30 atm. Nach beendeter Umsetzung wird vom Alkohol abfiltriert, der Rückstand zunächst mit frischem Methylalkohol, dann mit wenig Wasser ausgewaschen und getrocknet. Er enthält 85% Melamin, berechnet auf Dicyandiamid.

Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn an Stelle von Methylalkohol entsprechende Mengen Benzin, Nitrobenzol oder Äthylalkohol verwendet werden.

Beispiel 3

300 g Dicyandiamid werden mit 300 g flüssigem Ammoniak im Autoklaven 6 Stunden auf 160° erhitzt, wobei der Hochdruck etwa 200 atm. beträgt. Der Trockenrückstand enthält 91% Melamin, berechnet auf Dicyandiamid.

Wird an Stelle von technischem ein reines, scharf getrocknetes Dicyandiamid verwendet, so erhält man unter sonst gleichen Bedingun-

gen ein Umsetzungsgut, das etwa 98% an Reinelement, berechnet auf das verwendete Dicyandiamid, enthält.

Beispiel 4

100 g getrocknetes Dicyandiamid werden mit 150 g Eisenpulver gründlich gemischt und in einen Rührtrichter gegeben. Nach dem Einpressen von Ammoniakgas bis zu einem Druck von 5 Atm. wird 1 Stunde bei 200° erhitzt. Der Druck steigt dabei auf etwa 23 Atm. Das Umsetzungsgut enthält 77,5% Melamin, berechnet auf Dicyandiamid.

Wird der Versuch in entsprechender Weise wie in obigem Beispiel durchgeführt, jedoch ohne Ammoniak in den Autoklaven einzupressen, so findet die Umsetzung in Gegenwart des durch Zersetzung von Dicyandiamid entstehenden Ammoniaks statt, und die Ausbeute ist daher etwas kleiner (66%).

Wird die Umsetzung in entsprechender Weise wie in obigem Beispiel, jedoch bei Atmosphärendruck, d.h. im offenen Gefäß, vorgenommen, so sinkt die Ausbeute auf etwa 50%.

Beispiel 5

1 g Dicyandiamid und 1 g Kupferbronze werden innig gemischt und im Reagenzglas in ein Obad von 185 bis 190° gebracht. Bald tritt Umsetzung unter Abgabe eines weißen Sublimates ein. Die Schmelze wird zerklüftet und ergibt mit Wasser ausgezogen 50% Melamin, berechnet auf Dicyandiamid.

Die Metalle scheinen nicht nur als Verdünnungsmittel, sondern zugleich auch noch als Katalysen zu wirken.

Beispiel 6

10 g Cyanamid und 10 cm Methylalkohol, der bei 0° mit Ammoniakgas gesättigt wurde, werden im Glasbombenrohr während 12 Stunden bei 150° gehalten. Das Umsetzungsgut enthält 73% Melamin, berechnet auf das verwendete Cyanamid.

Beispiel 7

10 g Dicyandiamid und 10 g Eisenpulver werden nach vorherigem Mahlen im Bomben-

rohr während 1 Stunde auf 205 bis 210° gehalten. Das Umsetzungsgut, das nach NH_3 riecht, wird zerklüftet und gesiebt. Eine Probe davon ergibt 66% Melamin, berechnet auf das verwendete Dicyandiamid.

Beispiel 8

400 g Dicyandiamid werden zusammen mit 350 cm³ Methylalkohol in einen Autoklaven eingefüllt. Dann wird aus einer Bombe NH_3 eingekeilt, bis der Autoklav einen Druck von 3 Atm. anzeigt. Der Autoklav wird nun 44 Stunden auf 110° gehalten und dann gekühlt. Aus dem Inhalt lassen sich 264 g Melamin, d.h. 64% des verwendeten Dicyandiamids, abtrennen.

Beispiel 9

1,5 kg Dicyandiamid und 1 l Methylalkohol werden in ein Druckgefäß eingefüllt. Hierauf werden aus einer Bombe 485 g flüssiges Ammoniak in das Gefäß fließen gelassen, wobei im Druckgefäß bei Zimmertemperatur ein Druck von 4 Atm. entsteht. Das Gemisch wird nun 12 Stunden auf 120° erhitzt. Bei einem Hochdruck von 35 Atm. wird dabei aus dem Dicyandiamid Melamin in einer Ausbeute von 78% erhalten.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Melamin aus Dicyandiamid bzw. Cyanamid in Gegenwart von Ammoniak, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion wasserfrei oder in Gegenwart von nicht wesentlich mehr als 10% Wasser, berechnet auf das Umsetzungsgemisch bei Temperaturen von mindestens etwa 110°, entweder unter Zusatz von Ammoniak in An- oder Abwesenheit von festen oder flüssigen Verdünnungsmitteln oder ohne Zusatz von Ammoniak, d.h. in Gegenwart des bei der Erhitzung der Ausgangsstoffe gebildeten Ammoniaks, in Anwesenheit von festen, inerten Verdünnungsmitteln vorgenommen wird.

PATENT SPECIFICATION

Convention Date (Germany): Jan. 24, 1928.

Application Date (in United Kingdom): Nov. 2, 1928. No. 31,971/28.

Complete Accepted: Feb. 3, 1930.

COMPLETE SPECIFICATION.

Method of Preparing Products of Acrylic Acid or its Derivatives.

We, ROHM & HAAS, AKTIENGESELLSCHAFT, a German Company, of Wetterstadtstrasse 42, Darmstadt, Germany, do hereby declare the nature of this invention, and in what manner the same is to be performed, to be particularly described and ascertained in and by the following statement:—

The present invention relates to a method of preparing products of acrylic acid or its derivatives, such for example as the esters, nitriles or amides, the products obtained having been found to be very useful for technical purposes, such for example as for use as adhesives and for the manufacture of films, lacquers and the like.

According to the present invention we provide a method of preparing artificial products, particularly useful as adhesives, films, lacquers or the like, consisting in polymerising acrylic acid or its derivatives or a mixture of these substances by the action of oxygen or of a substance-evolving oxygen.

It will be understood that gaseous oxygen may be utilised or the oxygen may be supplied in a mixture of gases, for example air, or if desired suitable substances which give off oxygen under certain conditions such as organic peroxides may be employed. It is to be observed that the reaction can be successfully carried out with small quantities of the reacting substances. Further, if desired, heat or pressure or both may be applied to assist the reaction. Also other substances, particularly organic solvents, such as acetone, methylene chloride, trichlorethylene, amyl acetate, acetic ester and in general hydrocarbons and their derivatives such as esters of mono- or poly-basis acids may if desired be used in addition to those mentioned, for the purpose of modifying the properties of the resultant products.

The reaction which occurs is probably of a complex nature, a certain amount of oxidation taking place with production of small quantities of oxy acids and similar bodies. The main reaction which occurs, however, is one of polymerisation of the acrylic acid or its derivatives.

In order that the invention may be well understood, the following specific example will be given by way of illustration: 100 kg. of the ethyl ester of acrylic acid are mixed with 100 kg. of acetone and heated to boiling in an iron vessel whilst a constant stream of oxygen is passed through it, when a strongly viscous solution is obtained. After about twenty hours' heating, the smell of ethyl ester of acrylic acid completely disappears.

The solution obtained can be used for technical purposes, such as for use as an adhesive, but if desired a solid product of the ethyl ester of acrylic acid can be obtained by distilling off the acetone. Whilst in the above a specific example of this invention has been described, it is to be understood that various modifications may be made without departing from the scope of this invention.

Having now particularly described and ascertained the nature of our said invention, and in what manner the same is to be performed, we declare that what we claim is:—

1. A method of preparing artificial products, particularly useful as adhesives, films, lacquers or the like, consisting in polymerising acrylic acid or its derivatives or a mixture of these substances by the action of oxygen or of a substance-evolving oxygen.

2. A method as claimed in claim 1 in which acrylic acid or its derivatives, or a mixture of any of these substances, is/are treated with air.

3. A method as claimed in claim 1 in which acrylic acid or its derivatives or a mixture of any of these substances is/are treated with an organic peroxide.

4. A method as claimed in any of the preceding claims in which the reaction is assisted by application of heat and/or pressure.

5. A method as claimed in any of the preceding claims in which organic solvents are also employed.

6. A method as claimed in claim 5 in which acetone is employed.

7. A method of preparing products of acrylic acid or its derivatives substantially as described.

8. Products of acrylic acid or its derivatives.



2 vatives when prepared by a method as claimed in any of the preceding claims or by its obvious chemical equivalent.

For the Applicants,

FRANK B. DEHN,

Chartered Patent Agent,

Kingsway House, 103, Kingsway, London, W.C. 2.

Dated this 2nd day of November, 1928.

Patented June 28, 1932

1,864,884

UNITED STATES PATENT OFFICE

WALTER BAUER, OF DARMSTADT, GERMANY, ASSIGNOR TO ROHM & HAAS AKTIEN-GESELLSCHAFT, OF DARMSTADT, GERMANY, A CORPORATION OF GERMANY

PROCESS OF PRODUCING ACRYLIC ACID ESTERS

No Drawing. Application filed June 18, 1928, Serial No. 371,966, and in Germany July 30, 1928.

My invention relates to esters and consists in a new process of producing acrylic acid esters.

Because of the sensitiveness of the ester group, it has, heretofore, been impossible to produce from beta-halogenated carboxylic acid esters by alkali metal hydroxides unsaturated esters.

Now, I have discovered that acrylic acid esters, in spite of the great sensitiveness of the ester group, can be produced from beta-halogenated propionic acid esters by the action thereon of alkali metal hydroxides with good results, and further, I have found that together with the action of the alkalis, it is advantageous to use alcohol as a solvent. The new process is carried out without any supply of heat. The occurring heat of reaction is removed by cooling. With sensitive esters one preferably operates at temperatures below room temperature.

Example

13.65 kilograms of beta-chloropropionic acid ethyl ester are treated with 20 kilograms of 20% alcoholic soda lye at room temperature, cooling being resorted to. The result is a yield of about 90% acrylic acid ethyl ester, which is purified.

I claim:

The process of producing acrylic acid esters, which consists in treating a beta-halogen propionic acid ester of an aliphatic monohydroxy alcohol with alkali metal hydroxide in the presence of alcohol.

In testimony whereof I affix my signature.

WALTER BAUER.

UNITED STATES PATENT OFFICE

WALTER BAUER, OF DARMSTADT, GERMANY, ASSIGNOR TO ROHM & HAAS AKTIENGESELLSCHAFT, OF DARMSTADT, GERMANY, A CORPORATION OF GERMANY

PROCESS OF PRODUCING ACRYLIC ACID ESTERS

No Drawing. Application filed January 15, 1931, Serial No. 509,094, and in Germany February 20, 1930.

My invention relates to the production of acrylic acid esters, and the invention more especially consists in a novel process producing acrylic acid esters.

I have discovered that by the action of dehydrating agents on the esters of acrylic acid at temperatures of about 200° C. a very good yield of acrylic acid esters can be obtained.

The result is the more unexpected since it is well known that the acrylic acid esters polymerize already at much lower temperatures. Polymerization also occurs in the process according to the present invention, but only in a negligible degree.

As dehydrating agent, one can use stoichiometrical or catalytic amounts of sulfuric acid, phosphoric acid etc. and also bodies having large surfaces. Moreover, other additions, especially salts and also metals have proved expedient.

Furthermore, I have found that likewise the derivatives of the esters of hydracrylic acid, such as the esters of alkoxy propionic acid, can be employed.

Example 1

100 parts of hydracrylic acid ethyl esters are conducted at a temperature of about 200° C. over silica gel which is soaked with concentrated sulfuric acid. There are formed about 60 parts of acrylic acid ethyl esters.

Example 2

100 parts of methoxy propionic acid methyl esters are passed at a temperature of about 200° C. in the form of a vapor into twenty (20) grammes of concentrated sulfuric acid, to which are added three (3) grammes of ammonium sulfate and 0.2 grammes of hydroquinone. 50 to 60 parts of acrylic acid methyl esters are obtained. The not transformed methoxy-propionic acid methyl ester is recovered.

I claim:

1. The process of producing alkyl esters of acrylic acid, comprising treating hydracrylic acid esters with a dehydrating agent as a catalyst at temperatures of about 200° C.
2. The process of producing alkyl esters

[Second Edition.]



PATENT SPECIFICATION

Application Date: March 7, 1932. No. 8882/32. 398,189

Complete Specification Left: Oct. 24, 1932.

Complete Specification Accepted: Sept. 7, 1933.

PROVISIONAL SPECIFICATION.

Improvements in or relating to the Manufacture of Laminated Non-splintering Glass.

We, IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, of Imperial Chemical House, Millbank, London, S.W. 1, a British Company, and JAMES SINTON BRUCE & FLEMING, 66, Eglinton Road, Ardrossan, and ARCHIBALD HENFREW, 18, Eastwood Avenue, Giffnock, Renfrewshire, both British subjects, do hereby declare the nature of this invention to be as follows:—

This invention relates to the manufacture of laminated non-splintering glass containing an interlayer composed of thermoplastic resinous polymers or interpolymers of unsaturated compounds, and in particular to the annealing of such interlayer whereby superficial or integral distortion or strain thereof, resulting in impediments to vision, are eliminated.

Such distortion or strain may manifest itself in situations, which are found to occur in the interlayer when the laminated glass is manufactured by uniting a previously prepared sheet of the thermoplastic material to the outer glass plates, particularly when the sheet has been prepared by slicing a block of the material or by rolling the material into sheet form. It may also manifest itself in surface defects, particularly in the case where the interlayer is obtained by pouring a solution of the thermoplastic material on to glass and subsequently removing the solvent by evaporation.

By "resinous interpolymer" we mean the resinous product obtained by polymerisation of a mixture of two or more polymerisable unsaturated compounds, which are associated together ("interpolymerised") in the product. Examples of such resinous interpolymers are those produced by polymerising mixtures of (a) methyl acrylate and methyl or ethyl *o*-methacrylate, (b) methyl acrylate and vinyl cyanide.

EXAMPLE.

A sheet of laminated glass prepared by cementing a sheet of polymerised vinyl acetate, cut from a block of that material, between two glass plates, is heated for 16 hours at 95° C. in a horizontal position, without additional pressure. It is then allowed to cool slowly, during 1–2 hours, to room temperature. The laminated glass is then found to be entirely free from impediments to vision.

Dated the 7th day of March, 1932.

E. A. BINGEN,
Imperial Chemical House, Millbank,
London, S.W. 1,
Solicitor for the Applicants.

COMPLETE SPECIFICATION.

Improvements in or relating to the Manufacture of Laminated Non-splintering Glass.

We, IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, of Imperial Chemical House, Millbank, London, S.W. 1, a British Company, and JAMES SINTON BRUCE & FLEMING, 66, Eglinton Road, Ardrossan, and ARCHIBALD HENFREW, 18, Eastwood Avenue, Giffnock, Renfrewshire, both British subjects, do hereby declare the nature of this invention to be as follows:—

This invention relates to the manufacture of laminated non-splintering glass containing an interlayer composed of thermoplastic resinous polymers or interpolymers of unsaturated compounds, and in particular to the annealing of such interlayer whereby superficial or integral distortion or strain thereof, resulting in impediments to vision, are eliminated.

Such distortion or strain may manifest itself in situations, which are found to occur in the interlayer when the laminated glass is manufactured by uniting a previously prepared sheet of the thermoplastic material to the outer glass plates, particularly when the sheet has been prepared by slicing a block of the material or by rolling the material into sheet form. It may also manifest itself in surface defects, particularly in the case where the interlayer is obtained by pouring a solution of the thermoplastic material on to glass and subsequently removing the solvent by evaporation.

By "resinous interpolymer" we mean the resinous product obtained by polymerisation of a mixture of two or more polymerisable unsaturated compounds, which are associated together ("interpolymerised") in the product. Examples of such resinous interpolymers are those produced by polymerising mixtures of (a) methyl acrylate and methyl or ethyl *o*-methacrylate, (b) methyl acrylate and vinyl cyanide.

EXAMPLE.

A sheet of laminated glass prepared by cementing a sheet of polymerised vinyl acetate, cut from a block of that material, between two glass plates, is heated for 16 hours at 95° C. in a horizontal position, without additional pressure. It is then allowed to cool slowly, during 1–2 hours, to room temperature. The laminated glass is then found to be entirely free from impediments to vision.

Dated the 7th day of March, 1932.

E. A. BINGEN,
Imperial Chemical House, Millbank,
London, S.W. 1,
Solicitor for the Applicants.

12 OCT 1934

416,398

Application Date: Feb. 23, 1934. No. 6031/34.

Complete Accepted: Sept. 13, 1934.



COMPLETE SPECIFICATION.

Improvements in or relating to Optical Lenses and similar Devices.

We, PETER KOCH DE GORREND, a die has a polish comparable with the British Subject, of 21, Denmark Street, London, W.C.2, and ARTHUR WILLIAM KINGSTON, a British Subject, of 35, Alfred Place, London, W.C.1, do hereby declare in what manner the same is to be performed to be particularly described and ascertained in and by the following statement:—

This invention relates to a method of manufacturing optical lenses and to optical lenses manufactured in accordance therewith.

According to this invention optical lenses are manufactured by moulding the required form between dies whose surfaces are highly polished at a temperature so low as not to injure the highly polished surface of the die are commercially available to-day. Such material may be a cellulose derivative or a synthetic resin such as used for the manufacture of scent bottles and other transparent containers. For example, a cellulose derivative sold under the Registered Trade Mark "Rhodoid" and a synthetic resin sold under the Registered Trade Mark "Trolone" have been successfully employed in carrying out this invention. These materials can be readily moulded at a temperature between 110° C. and 130° C. and such a temperature does not injure a steel die, nor is there any distortion in the lens as the material cools. Glass as known to-day can only be moulded at temperatures so high as to injure the polished surface of a die and its use is not included within this invention.

A mount for the lens may be formed integrally therewith at the same time and by the same process as the lens itself is formed, by suitably shaping the dies. Such mount may be, for example, cylindrical in form and surrounding the lens. Figure 1 shows such a combined lens and mount, A being the lens and B the mount. The portion of the surface of the dies that form the lens is highly polished but the portion that forms the mount will not ordinarily be polished and may even be roughened to give a rough surface to the mount to facilitate subsequently staining the same to produce opacity. The lens with its mount can then be directly introduced into and supported by the apparatus with which it is to be used, that part of the apparatus (a portion of which is shown in section at E) which supports the mount being hereinafter referred to as the support. A cylindrical mount gives a convenient method of enabling

material exudation of the interlayer. After the heat treatment the laminated glass is preferably cooled while still under the slight pressure above referred to. Thermoplastic resins material suitable for use as interlayer includes polymerised acrylate or α -methyl-acrylate, polymerised vinylbenzene, the resins and polymers above mentioned, and similar materials.

The invention is illustrated by the following example, to which however, it is not limited.

EXAMPLE.

A sheet of laminated glass prepared by cementing a sheet of polymerised vinyl acetate, cut from a block of that material, between two glass plates, is heated for 16 hours at 95° C. in a horizontal position, without additional pressure. It is then allowed to cool slowly during 1–2 hours to room temperature. The laminated glass is then found to be entirely free from impediments to vision.

Having now particularly described and ascertained the nature of our said invention, and in what manner the same is to be performed, we declare that what we claim is:—

1. Process for the manufacture of laminated non-splintering glass of the type in which the interlayer is composed of thermoplastic resins polymers or interpolymers of unsaturated compounds with or without volatile softening agents, which includes the step of maintaining the composite glass for an extended period of time at or about the temperature of incipient softening of the interlayer material, with the application, if desired, during the whole or part of such period, of slight pressure insufficient to cause any substantial exudation of the interlayer material from between the glass laminae.

2. Process for the removal of distortion or strain in the interlayer of laminated non-splintering glass of the type mentioned in Claim 1, which comprises maintaining the composite glass at a temperature and for a time, under slight pressure if desired, all as defined in Claim 1.

3. Process as claimed in Claim 1, in which the interlayer comprises a polymerised vinyl compound, e.g. polymerised vinyl acetate.

Dated the 24th day of October, 1932.

E. A. BINGEN,
Imperial Chemical House, Millbank,
London, S.W. 1,
Solicitor for the Applicants.

material exudation of the interlayer. After the heat treatment the laminated glass is preferably cooled while still under the slight pressure above referred to. Thermoplastic resins material suitable for use as interlayer includes polymerised acrylate or α -methyl-acrylate, polymerised vinylbenzene, the resins and polymers above mentioned, and similar materials.

The invention is illustrated by the following example, to which however, it is not limited.

EXAMPLE.

A sheet of laminated glass prepared by cementing a sheet of polymerised vinyl acetate, cut from a block of that material, between two glass plates, is heated for 16 hours at 95° C. in a horizontal position, without additional pressure. It is then allowed to cool slowly during 1–2 hours to room temperature. The laminated glass is then found to be entirely free from impediments to vision.

Having now particularly described and ascertained the nature of our said invention, and in what manner the same is to be performed, we declare that what we claim is:—

1. Process for the manufacture of laminated non-splintering glass of the type in which the interlayer is composed of thermoplastic resins polymers or interpolymers of unsaturated compounds with or without volatile softening agents, which includes the step of maintaining the composite glass for an extended period of time at or about the temperature of incipient softening of the interlayer material, with the application, if desired, during the whole or part of such period, of slight pressure insufficient to cause any substantial exudation of the interlayer material from between the glass laminae.

2. Process for the removal of distortion or strain in the interlayer of laminated non-splintering glass of the type mentioned in Claim 1, which comprises maintaining the composite glass at a temperature and for a time, under slight pressure if desired, all as defined in Claim 1.

3. Process as claimed in Claim 1, in which the interlayer comprises a polymerised vinyl compound, e.g. polymerised vinyl acetate.

Dated the 24th day of October, 1932.

E. A. BINGEN,
Imperial Chemical House, Millbank,
London, S.W. 1,
Solicitor for the Applicants.

material exudation of the interlayer. After the heat treatment the laminated glass is preferably cooled while still under the slight pressure above referred to. Thermoplastic resins material suitable for use as interlayer includes polymerised acrylate or α -methyl-acrylate, polymerised vinylbenzene, the resins and polymers above mentioned, and similar materials.

The invention is illustrated by the following example, to which however, it is not limited.

EXAMPLE.

A sheet of laminated glass prepared by cementing a sheet of polymerised vinyl acetate, cut from a block of that material, between two glass plates, is heated for 16 hours at 95° C. in a horizontal position, without additional pressure. It is then allowed to cool slowly during 1–2 hours to room temperature. The laminated glass is then found to be entirely free from impediments to vision.

FLEMING, 69, Eglington Road, Ardrossan, and ARCHIBALD KENFREW, 18, Eastwood Avenue, Giffnock, Renfrewshire, both British subjects, do hereby declare the nature of this invention and in what manner the same is to be performed, to be particularly described and ascertained by and by the following statement:—

This invention relates to the manufacture of laminated non-splintering glass containing an interlayer composed of thermoplastic resins polymers or interpolymers of unsaturated compounds, and in particular to the annealing of such interlayer whereby superficial or internal distortion or strain thereof, resulting in impediments to vision, are eliminated.

Such distortions or strain may manifest itself in striations, which are found to occur in the interlayer when the laminated glass is manufactured by uniting a previously prepared sheet of the thermoplastic material to the other glass plates, particularly when the sheet has been prepared by slicing a block of the material or by rolling the material into sheet form. It may also manifest itself in surface defects, particularly in the case where the interlayer is obtained by pouring a solution of the thermoplastic material on to glass and subsequently removing the solvent by evaporation.

By "resinous interpolymer," we mean the resinous product obtained by polymerisation of a mixture of two or more polymerisable unsaturated compounds, which are associated together ("interpolymerised") in the product. Examples of such resinous interpolymers are those produced by polymerising mixtures of (a) methyl acrylate and methyl or ethyl α -methacrylate, (b) methyl acrylate and vinyl cyanide.

According to the invention we anneal the laminated glass containing the interlayer of thermoplastic resins material, which may also contain non-volatile softening agents, by maintaining it for an extended period of time at or about the temperature of incipient softening of the interlayer material, without at any time attaining a temperature such that the material becomes so soft as to exude from between the glass plates. During such heat treatment the laminated glass may be subject to slight pressure, e.g. by applying moderate weights to the upper plate or by attaching spring clips to the edges of the plates, but such pressure must not be so great as to cause

material exudation of the interlayer. After the heat treatment the laminated glass is preferably cooled while still under the slight pressure above referred to. Thermoplastic resins material suitable for use as interlayer includes polymerised acrylate or α -methyl-acrylate, polymerised vinylbenzene, the resins and polymers above mentioned, and similar materials.

The invention is illustrated by the following example, to which however, it is not limited.

EXAMPLE.

A sheet of laminated glass prepared by cementing a sheet of polymerised vinyl acetate, cut from a block of that material, between two glass plates, is heated for 16 hours at 95° C. in a horizontal position, without additional pressure. It is then allowed to cool slowly during 1–2 hours to room temperature. The laminated glass is then found to be entirely free from impediments to vision.

Having now particularly described and ascertained the nature of our said invention, and in what manner the same is to be performed, we declare that what we claim is:—

1. Process for the manufacture of laminated non-splintering glass of the type in which the interlayer is composed of thermoplastic resins polymers or interpolymers of unsaturated compounds with or without volatile softening agents, which includes the step of maintaining the composite glass for an extended period of time at or about the temperature of incipient softening of the interlayer material, with the application, if desired, during the whole or part of such period, of slight pressure insufficient to cause any substantial exudation of the interlayer material from between the glass laminae.

2. Process for the removal of distortion or strain in the interlayer of laminated non-splintering glass of the type mentioned in Claim 1, which comprises maintaining the composite glass at a temperature and for a time, under slight pressure if desired, all as defined in Claim 1.

3. Process as claimed in Claim 1, in which the interlayer comprises a polymerised vinyl compound, e.g. polymerised vinyl acetate.

Dated the 24th day of October, 1932.

E. A. BINGEN,
Imperial Chemical House, Millbank,
London, S.W. 1,
Solicitor for the Applicants.

material exudation of the interlayer. After the heat treatment the laminated glass is preferably cooled while still under the slight pressure above referred to. Thermoplastic resins material suitable for use as interlayer includes polymerised acrylate or α -methyl-acrylate, polymerised vinylbenzene, the resins and polymers above mentioned, and similar materials.

The invention is illustrated by the following example, to which however, it is not limited.

EXAMPLE.

A sheet of laminated glass prepared by cementing a sheet of polymerised vinyl acetate, cut from a block of that material, between two glass plates, is heated for 16 hours at 95° C. in a horizontal position, without additional pressure. It is then allowed to cool slowly during 1–2 hours to room temperature. The laminated glass is then found to be entirely free from impediments to vision.

Having now particularly described and ascertained the nature of our said invention, and in what manner the same is to be performed, we declare that what we claim is:—

1. Process for the manufacture of laminated non-splintering glass of the type in which the interlayer is composed of thermoplastic resins polymers or interpolymers of unsaturated compounds with or without volatile softening agents, which includes the step of maintaining the composite glass for an extended period of time at or about the temperature of incipient softening of the interlayer material, with the application, if desired, during the whole or part of such period, of slight pressure insufficient to cause any substantial exudation of the interlayer material from between the glass laminae.

2. Process for the removal of distortion or strain in the interlayer of laminated non-splintering glass of the type mentioned in Claim 1, which comprises maintaining the composite glass at a temperature and for a time, under slight pressure if desired, all as defined in Claim 1.

3. Process as claimed in Claim 1, in which the interlayer comprises a polymerised vinyl compound, e.g. polymerised vinyl acetate.

Dated the 24th day of October, 1932.

E. A. BINGEN,
Imperial Chemical House, Millbank,
London, S.W. 1,
Solicitor for the Applicants.

material exudation of the interlayer. After the heat treatment the laminated glass is preferably cooled while still under the slight pressure above referred to. Thermoplastic resins material suitable for use as interlayer includes polymerised acrylate or α -methyl-acrylate, polymerised vinylbenzene, the resins and polymers above mentioned, and similar materials.

The invention is illustrated by the following example, to which however, it is not limited.

EXAMPLE.

A sheet of laminated glass prepared by cementing a sheet of polymerised vinyl acetate, cut from a block of that material, between two glass plates, is heated for 16 hours at 95° C. in a horizontal position, without additional pressure. It is then allowed to cool slowly during 1–2 hours to room temperature. The laminated glass is then found to be entirely free from impediments to vision.

Having now particularly described and ascertained the nature of our said invention, and in what manner the same is to be performed, we declare that what we claim is:—

1. Process for the manufacture of laminated non-splintering glass of the type in which the interlayer is composed of thermoplastic resins polymers or interpolymers of unsaturated compounds with or without volatile softening agents, which includes the step of maintaining the composite glass for an extended period of time at or about the temperature of incipient softening of the interlayer material, with the application, if desired, during the whole or part of such period, of slight pressure insufficient to cause any substantial exudation of the interlayer material from between the glass laminae.

2. Process for the removal of distortion or strain in the interlayer of laminated non-splintering glass of the type mentioned in Claim 1, which comprises maintaining the composite glass at a temperature and for a time, under slight pressure if desired, all as defined in Claim 1.

3. Process as claimed in Claim 1, in which the interlayer comprises a polymerised vinyl compound, e.g. polymerised vinyl acetate.

Dated the 24th day of October, 1932.

E. A. BINGEN,
Imperial Chemical House, Millbank,
London, S.W. 1,
Solicitor for the Applicants.

the lens to be moved backwards and forwards relatively to the apparatus for the purpose of focussing.

The mount may have formed upon it a screw thread or groove adapted to coact with a screw groove or thread in the support. An example of such a lens and mount is illustrated in Figure 2 where C is an external screw thread on the mount adapted to coact with an internal

thread in the support. In this construction rotation of the mount will cause the mount, and therefore the lens, to travel backwards and forwards. The mount as D to facilitate rotation of the mount and to act as a stop.

The actual process of moulding is the same as that normally practised in moulding objects from plastic materials.

Having now particularly described and ascertained the nature of our said invention and in what manner the same is to be performed, we declare that what we

claim is:—
1. Method of manufacturing optical

lenses which consists in moulding to the required form between dies whose surfaces are highly polished at a temperature so low as not to injure the highly polished surface of the die a transparent material which is sufficiently plastic to be moulded at such a temperature.

2. Optical lenses manufactured by the method according to claim 1.

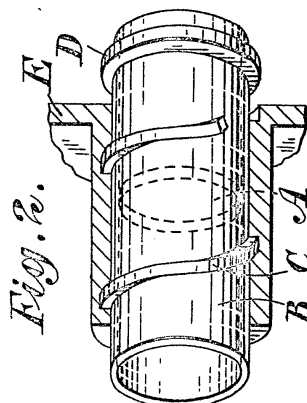
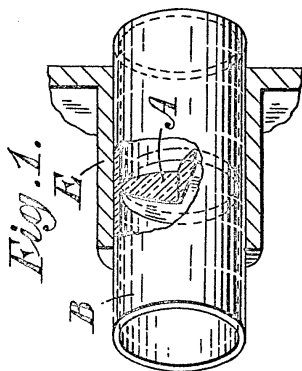
3. Optical lenses according to claim 2 which have formed internally with the lens at the same time and by the same process as the lens itself is formed, a mount for the lens adapted to be supported in or by the apparatus with which the lens is to be used.

4. Optical lenses according to claim 3 wherein the mount is formed with a screw thread adapted to coact with a corresponding thread in the mount support.

Dated this 23rd day of February, 1934.

BOULF, WADE & TENNANT,
Chartered Patent Agents,
111 & 112, Hatton Garden, London,
E.C. 1.

Redhill: Printed for His Majesty's Stationery Office, by Love & Malcomson, Ltd.—1934.



[This Drawing is a full-size reproduction of the Original.]

PATENT SPECIFICATION

437,271

Application Date : March 28, 1934. No. 9738 / 34.

Complete Specification Left : March 21, 1935.

Complete Specification Accepted : Oct. 23, 1935.

PROVISIONAL SPECIFICATION.

Improvements in or relating to the Polymerisation of Derivatives of Unsaturated Organic Acids.

We, JOHN WILLIAM CROOM CRAWFORD, of 21, Pinewood Road, Eaglescliffe, County Durham, a British subject, and IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, of Imperial Chemical House, Millbank, London, S.W. 1, a British Company, do hereby declare the nature of this invention to be as follows:—

This invention relates to the production of artificial resins or resinous materials by the polymerisation of the nitriles of acrylic acid or its α -alkyl substituted homologues.

The products obtained in this manner are liable to be discoloured, and an object of the present invention is to afford an improved process of treating the monomeric nitriles whereby polymerisation products may be obtained having a substantially reduced intensity of coloration.

We have discovered that by treating the monomeric nitriles with a suitable oxidising agent, the nitriles so treated give rise to polymerisation products which are either colourless or negligibly coloured. The colouration, if present, is of a pale, yellowish-green nature, and is much less objectionable than the strong yellow to brown coloration observed in the products obtained from the untreated nitriles.

The most suitable oxidising agents which we have discovered for this purpose are the oxygen acids of manganese, namely manganic or permanganic acid or the salts thereof.

In common with most other olefinic compounds the acrylic nitriles are themselves more or less readily attacked by these oxidising agents, but we have found that the liability to discolor on polymerisation may be removed by the employment of mild oxidising conditions under which no substantial oxidation of the nitriles occurs. Thus the quantity of oxidising agent employed should be small in proportion to the amount of nitrile undergoing treatment, while the temperature of treatment should also be kept low.

The concentration of oxidising agent is not critical, but it is convenient to work between oxygen values of N/5 to N/10. [Price 1s.]

The quantity of oxidiser added may range from 0.01 to 0.05 gram-equivalents of oxygen per gram-molecule of nitrile, according to the degree of discoloration which occurs on polymerising the untreated material.

Whilst we have found beneficial effects to result from the use of acid, neutral, or alkaline aqueous solutions of manganate or permanganate, the best results are obtained in a solution containing at least enough acid to combine with the alkali resulting from reduction of the oxidising agent so that an acid reaction is maintained throughout. The nature of the acid employed is not critical, provided that it is unaffected by the presence of the oxidising agent; thus acetic, nitric, phosphoric, sulphuric acids may be employed.

In one method of carrying the invention into effect, we mix nitrile and acidified permanganate solution together, preferably adding the permanganate solution to the nitrile, with stirring and cooling. Reaction occurs rapidly and a precipitate of manganese dioxide is produced. When all the oxidising agent has been added the manganese dioxide precipitate may be removed, e.g. by filtering or may be dissolved by adding sodium bisulphite. The purified nitrile may then be separated from the aqueous medium, and thereafter worked up further as desired.

The application of this invention is not restricted to the treatment of the nitrile in the absence of other materials; thus in preparing plasticised polymers, or interpolymers with other polymerisable compounds, the mixture of nitrile and plasticiser or polymerisable compound may be treated with oxidising agent in the same way as described for the monomeric nitrile alone.

The resinous products obtained by the process of the present invention possess the flexibility, transparency and mechanical strength characteristic of the polymerised acrylic nitriles. The good colour properties which they possess in addition render them however particularly suitable for use as celluloid substitutes, for



2 moulding purposes and for safety glass production. The invention is illustrated by the following example.

EXAMPLE.
150 parts by volume of N/10 potassium permanganate, acidified with sulphuric acid, are run into 50 parts by volume of methacrylonitrile, with good agitation and cooling. The resultant mixture is treated with sufficient sodium bisulphite solution to dissolve the precipitate of manganese dioxide, and the aqueous layer is withdrawn from the upper layer of methacrylonitrile. The nitrile is washed with water, and dried over anhydrous sodium sulphate with the addition of 1% by weight of tannic acid as anti-

Dated the 28th day of March, 1934.
E. A. BINGEN,
Imperial Chemical House, Millbank,
London, S.W. 1,
Solicitor for the Applicants.

COMPLETE SPECIFICATION.

Improvements in or relating to the Polymerisation of Derivatives of Unsaturated Organic Acids.

We, JOHN WILLIAM CROOM CRAWFORD, of 21, Pinewood Road, Eaglescliffe, County Durham, a British subject, and IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, of Imperial Chemical House, Millbank, London, S.W. 1, a British Company, do hereby declare the nature of this invention and in what manner the same is to be performed, to be particularly described and ascertained in and by the following statement:—

This invention relates to the production of artificial resins or resinous materials by the polymerisation of the nitriles of acrylic acid or its α -alkyl substituted homologues.

The polymerisation products of these bodies are liable to be discoloured, and it is an object of the present invention to obviate this disadvantage by providing an improved process for treating the monomeric nitriles whereby the polymerisation products obtainable from them have a substantially reduced intensity of coloration.

According to our invention we treat the monomeric nitriles with a suitable oxidising agent as described below, and we find that nitriles so treated give rise to polymerisation products which are usually substantially free from colour. In cases where the colour is not completely removed by our process, the residual colour is of a pale yellowish-green hue which is much less objectionable than the strong yellow or brown coloration observed in the products obtained from the untreated nitriles.

As oxidising agents for use in our process we prefer to use the oxygen acids of

manganese, namely manganic or permanganic acid or the salts thereof.

In common with most other olefinic compounds the acrylic nitriles and their homologues are themselves more or less readily attacked by oxidising agents, but we have found that the liability to discolor on polymerisation may be removed by the employment of mild oxidising conditions insufficient to cause any substantial oxidation of the nitriles. Accordingly the quantity of oxidising agent employed should be small in proportion to the amount of nitrile undergoing treatment, while the temperature at which the operation is carried out should also be low.

The concentration of oxidising agent is not critical, but it is convenient to work between oxygen values of $\frac{N}{5}$ to $\frac{N}{10}$. The quantity of oxidising agent added may for example range from 0.01 to 0.05 gram equivalents of oxygen per gram molecule of nitrile, according to the degree of discoloration which occurs on polymerising the untreated material.

In the use of manganates or permanganates as oxidising agents we have obtained beneficial results from the use of acid, neutral or alkaline solutions, but we find that it is advantageous to employ a solution containing at least enough acid to combine with the alkali resulting from reduction of the oxidising agent, so that an acid reaction is maintained throughout. The nature of the acid employed is not of great importance, provided that it is unaffected by the presence of the oxidising agent. Acetic, nitric, phosphoric or

subphuric acids are, for example, suitable for use in the process.

In one method of carrying out our invention, we mix together nitrile and acidified permanganate solution, preferably adding the permanganate solution to the nitrile, with stirring and cooling. Reaction occurs rapidly and a precipitate of manganese dioxide is produced. When all the oxidising agent has been added the manganese dioxide precipitate may be removed, e.g. by filtering, or it may be dissolved by adding sodium bisulphite. The purified nitrile may then be separated from the aqueous medium, and thereafter worked up further as desired.

The application of our invention is not restricted to the treatment of the nitrile in the absence of other materials, or to the use of any particular method of polymerisation. Thus, in the preparation of plasticised polymers, or interpolymers with other polymerisable compounds, the mixture of nitrile with plasticiser or polymerisable compound may be treated with oxidising agent in the manner described above for the monomeric nitrile alone. Furthermore, the treated monomeric products may subsequently be polymerised by any of the known methods.

It may be mentioned, however, that the process of our invention is particularly valuable when polymerisation is to be carried out in the presence of organic peroxides, since otherwise the use of this method of polymerisation is especially likely to produce discoloured products. The resinous products obtained by the process of the present invention possess the flexibility, transparency and mechanical strength characteristic of polymerised acrylic nitrile and α -substituted acrylic nitriles. The enhanced clarity of colour which they possess in addition render them, however, particularly suitable for use as celluloid substitutes, for moulding purposes, and for the manufacture of safety glasses.

The following example, while not introducing any limitation in the scope of our invention, is illustrative of one method of carrying out the same.

EXAMPLE

150 parts by volume of 10 potassium permanganate, acidified with sulphuric acid, are run into 50 parts by volume of methacrylonitrile, with good agitation

and cooling. The resultant mixture is treated with sufficient sodium bisulphite solution to dissolve the precipitate of manganese dioxide, and the aqueous layer is withdrawn from the upper layer of methacrylonitrile. The nitrile is washed with water, and dried over anhydrous sodium sulphate with the addition of 1 per cent. by weight of tannic acid as an antipolymerisation agent, after which it is rectified by distillation, the fraction boiling between 89–91° C. being collected. The monomer thus prepared is converted to a colourless or almost colourless polymer by heating at 60–65° C. in presence of 0.5 per cent. by weight of dissolved benzoyl or succinyl peroxide for one week.

The polymer so obtained may be used for machining, e.g. for producing cigarette-holders, umbrella handles and the like, or may be hot-rolled into sheets for subsequent stamping, pressing or cutting.

Having now particularly described and ascertained the nature of our said invention and in what manner the same is to be performed, we declare that what we claim is:—

1. Process for the preparation of artificial resins of enhanced purity of colour by the polymerisation of the nitriles of acrylic acid or its α -alkyl substituted homologues or mixtures thereof, which comprises treating the monomeric nitrile, which may contain if desired other polymerisable organic bodies or known polymer plasticisers, with an oxidising agent prior to polymerisation.

2. Process as claimed in Claim 1 in which there is employed as oxidising agent an oxygen acid of manganese or a salt thereof, e.g. potassium permanganate.

3. Process for the preparation of artificial resins of enhanced purity of colour substantially as hereinbefore described and illustrated with reference to the Example.

4. Artificial resins of enhanced purity of colour whenever prepared by the methods of any of the preceding claims or their obvious chemical equivalents.

Dated the 21st day of March, 1935.
E. A. BINGEN,
Imperial Chemical House, Millbank,
London, S.W.1,
Solicitor for the Applicants.

Abingdon: Printed for His Majesty's Stationery Office, by Burgess & Son. [Wt. 8023.—50/12/1935.]

Patented Jan. 4, 1938

2,104,168

UNITED STATES PATENT OFFICE

2,104,168

ARTIFICIAL SUBSTANCE

Otto Eöhm and Walter Bauer, Darmstadt, Germany, assignors, by mesne assignments, to Eöhm & Haas Company, Philadelphia, Pa., a corporation of Delaware

No Drawing. Application May 29, 1936, Serial No. 437,494. In Germany June 1, 1929

(Cl. 106—22)

Our invention relates to artificial substances.

We have discovered the fact that valuable artificial substances can be obtained from solutions of polymerized acrylic acid, or polymerized derivatives of acrylic acid, or mixtures thereof, either by themselves or in combination with other suitable substances, for the production of composites suitable for films or coatings, e.g. lacquer.

We have further discovered that special advantages can be obtained, if to the solutions of acrylic acid or its derivatives, or their mixtures, either prior or subsequent to the polymerization, substances are added of such a nature to increase the viscosity of the solutions. Such additional substances may, for example, be phthalic acid ester, acetic acid, or the like.

Further, we have found that when such additional viscosity increasing substances are used, it is advantageous to add to the starting materials compounds of analogous structure, e.g. methyl acrylic acid ester, acetic acid vinyl ester or their polymerized products.

These mixtures are principally distinguished by an especially great penetration resistance power.

Because of this quality the artificial substance is eminently suited to be employed in many various ways, either by itself or in combination with other substances, for instance as intermediate layers in compound bodies.

The following examples are given:

Example 1

60 parts of polymeric acrylic acid allyl ester are mixed with 5 parts of monoacetic acid.

Example 2

60 parts of polymeric acrylic acid methyl ester are in a suitable manner mixed with 30 parts of polymeric vinyl acetate, 10 parts of phthalic acid allyl ester and 3 parts of phthalic acid methyl glycol ester.

We claim:

1. A film formed from a solution of polymeric acrylic acid methyl ester and polymers vinyl acetate in admixture with phthalic acid allyl ester and phthalic acid methyl glycol ester, the acrylic acid ester being used in excess of the phthalic acid esters.

2. A compound body including an intermediate film having high resistance to mechanical penetration, said intermediate film being formed from a solution of a polymerized acrylic acid ester in admixture with one of the group consisting of acetic acid and esters of phthalic acid.

3. A film derived from a solution of a polymerized acrylic acid ester of acrylic acid and a polymerized vinyl compound in admixture with one of the group consisting of acetic acid and esters of phthalic acid.

4. A film derived from a solution of a polymerized acrylic acid ester of acrylic acid and a polymerized vinyl compound in admixture with one of the group consisting of acetic acid and esters of phthalic acid.

5. A film derived from a solution of a polymerized acrylic acid ester of acrylic acid and a polymerized vinyl compound in admixture with one of the group consisting of acetic acid and esters of phthalic acid.

6. A film derived from a solution of a polymerized acrylic acid ester of acrylic acid and a polymerized vinyl compound in admixture with one of the group consisting of acetic acid and esters of phthalic acid.

7. A film derived from a solution of a polymerized acrylic acid ester of acrylic acid and a polymerized vinyl compound in admixture with one of the group consisting of acetic acid and esters of phthalic acid.

8. A film derived from a solution of a polymerized acrylic acid ester of acrylic acid and a polymerized vinyl compound in admixture with one of the group consisting of acetic acid and esters of phthalic acid.

9. A film derived from a solution of a polymerized acrylic acid ester of acrylic acid and a polymerized vinyl compound in admixture with one of the group consisting of acetic acid and esters of phthalic acid.

10. A film derived from a solution of a polymerized acrylic acid ester of acrylic acid and a polymerized vinyl compound in admixture with one of the group consisting of acetic acid and esters of phthalic acid.

11. A film derived from a solution of a polymerized acrylic acid ester of acrylic acid and a polymerized vinyl compound in admixture with one of the group consisting of acetic acid and esters of phthalic acid.

12. A film derived from a solution of a polymerized acrylic acid ester of acrylic acid and a polymerized vinyl compound in admixture with one of the group consisting of acetic acid and esters of phthalic acid.

13. A film derived from a solution of a polymerized acrylic acid ester of acrylic acid and a polymerized vinyl compound in admixture with one of the group consisting of acetic acid and esters of phthalic acid.

14. A film derived from a solution of a polymerized acrylic acid ester of acrylic acid and a polymerized vinyl compound in admixture with one of the group consisting of acetic acid and esters of phthalic acid.

15. A film derived from a solution of a polymerized acrylic acid ester of acrylic acid and a polymerized vinyl compound in admixture with one of the group consisting of acetic acid and esters of phthalic acid.

UNITED STATES PATENT OFFICE

1,932,889

RECORD

Frazier Groff, Charleston, W. Va., assignor to
Carbide and Carbon Chemicals Corporation, a
corporation of New York

No Drawing. Application August 10, 1931

Serial No. 556,299

10 Claims. (Cl. 106—1.5)

The invention relates to an improved sound record formed from a novel moldable composition, and having heretofore unknown properties, for use in my invention as a resin resulting from the conjoint polymerization of a vinyl halide and a vinyl ester of an aliphatic acid in the proportions of 70% or more by weight of the halide and 30% or less by weight of the vinyl ester of an aliphatic acid and which is less than about 30% soluble in toluene at 20° to 30° C. Throughout this specification and the appended claims the proportions of the various compositions will be expressed in parts or percentage by weight.

The preferred type of vinyl resins may be produced by causing a mixture of the vinyl compounds in the proportions set forth to be polymerized in the presence of a suitable liquid medium, such as paraffin hydrocarbons, aliphatic alcohols, and aliphatic ketones, and in the presence of a suitable polymerizing catalyst, such as benzoyl peroxide, at temperatures below about 60° C. These vinyl resins and the process of forming them do not constitute an essential portion of this invention.

The preferred vinyl resin may have various stabilizing substances incorporated therewith to insure its complete stability to light and heat. In general, the substances with are suitable stabilizers are those which are basic in nature, and which will not promote acid formation or oxidation. Examples of stabilizers are alkaline earth soaps, resins, oxides, carbonates, or hydrates; amines; and ammonia and ammonia substitution products in general. Specifically calcium stearate, lime, the reaction product of lime and methyl nolla copal resin, ethyl toluidine, benzidine, tri-nolla amine, and the ethanolamines are preferred.

It is also possible to modify the plasticity of the vinyl resin by the addition of various proportions of modifiers or plasticizers. Examples of suitable modifying agents are carnauba wax, phthalic acid esters, certain rubber fractions, chlorinated diphenyl derivatives, tricresyl derivatives, halogenated naphthalene derivatives, glycol esters and the like. The preferred vinyl resins are unique in their ability to be plasticized without decreasing their tensile strength, and because the plasticity of the plasticized resins is retained at low temperatures, i. e., at -10° to -20° C. It is frequently desirable to use mixtures of modifying agents in the compositions. For example, a mixture of carnauba wax and a chlorinated naphthalene derivative makes possible the accurate re-

production of a sound record having unusual qualities of resistivity, toughness, strength, playing life and sound quality which may be produced with either one or two playing surfaces in both rigid and flexible type records. The invention includes, as its principal feature of novelty, the use and adaptation of compositions containing vinyl resins, that is, resins resulting from the polymerization of certain vinyl compounds, for forming sound records, all as more fully hereinafter described.

Vinyl compounds can be polymerized to form resinous products for which various uses have been proposed. Also, it has been proposed to alter the properties of vinyl resins by polymerizing a mixture of two or more vinyl compounds, and by including other substances with the resin. These proposals have resulted in generally useful and improved resins, but vinyl resins possessing the requisite strength, toughness and uniformity of properties to be commercially successful for many uses have been unknown.

By experimentation I have discovered that a preferred type of vinyl resins are those resulting from the conjoint polymerization (by which is meant polymerization of two or more compounds while in mutual contact) of a vinyl halide, such as vinyl chloride and an oxygen-containing vinyl compound, by which is meant particularly the vinyl esters of aliphatic acids, or which esters of vinyl acetate is typical. The proportion of these substances in the original monomeric mixture is a controlling factor upon the resin produced. I prefer to use more than about 70% by weight of the vinyl halide and 30% or less by weight of the vinyl ester of an aliphatic acid. I have discovered that not every vinyl resin prepared from the specified proportions of these substances is a satisfactory resin for forming the new records. The resin must further possess a high fusion point, low solubility, and it must be tough and uniform in regard to all of these properties.

Since the solubility of a resin of this type is an

2,104,168

13. A composition of matter comprising a polymerized ester of acrylic acid and a polymerized ester of methacrylic acid.

14. A compound body including an intermediate ester of acrylic acid and a plasticizer.

OTTO RÖHM

WALTER BAUER.

production of high frequencies, and improves the physical characteristics of the sound records.

The vinyl resins herein described, which may be stabilized and modified as desired, are the basic ingredients of my new record-forming compositions. These compositions may be colored by the addition of pigments, lakes or dyes, and stable colors of any shade may be produced. I have discovered that the stability of light tints and colors is increased, particularly with respect to acidic light, if titanium oxide or calcium carbonate or both are included in the composition. The density and characteristics of the moldable compositions are determined by the filling materials used therein. Filling materials either cellulosic or non-cellulosic in nature may be used. Examples of cellulosic fillers are cotton flock, cotton linters, wood flour, paper pulp, and cork. Examples of non-cellulosic fillers are silica, mica, asbestos, talc, barytes, and rotenone.

The compositions herein described are substantially non-flammable, as shown by the fact that a composition comprising 50% wood flour will not support combustion.

One of the most advantageous properties of the present compositions is the ability of these compositions to be remolded. Vinyl resin compositions are almost permanently thermoplastic and their use is economical because defective pieces and scrap material can be reclaimed without loss. The following examples are illustrative of compositions which are suitable for forming the new sound records:

Example I

100 parts of vinyl resin
60 parts of ground barytes
40 parts of rotenone
1 part of carnauba wax
1 part of calcium stearate
1 part of lime

The vinyl resin of this composition was formed by the conjoint polymerization of 80 parts of vinyl chloride and 20 parts of vinyl acetate in the presence of benzoyl peroxide. The resin was less than 25% soluble in toluene at 25° C. The materials may be milled or mixed in any suitable manner to form the composition.

This composition may be used to form records of the right type of 0.025 inches or more in thickness, or it may be formed into thin sheets and secured to a flexible backing to form flexible records. The flexible records may be either single or double faced as desired. The method of securing the preformed composition to the flexible sheet may be a hot pressing operation, or the composition may be secured to the sheet by means of a solution of a vinyl resin in acetone or other solvent. It is not necessary to apply the composition as a preformed sheet. It may be applied to a flexible backing as a powder and hot pressed to form the record blank. In general, temperatures of about 130° to 140° C. and pressures up to 2000 pounds per square inch are suitable for molding and forming vinyl resin compositions.

Example II

100 parts of vinyl resin
87 parts of cotton flock
8 parts of fibrous talc
1 part of carnauba wax
1 part of calcium stearate and lime

The vinyl resin of this composition was pre-

pared as described in Example I, and was about 12% soluble in cold toluene.

This composition can be used to form records in the various ways above described. The records produced therefrom are less dense than those made from the composition of Example I.

Example III

100 parts of vinyl resin
10 parts of the reaction product of diethylene glycol monophthalate and ortho toluidine
1 part of carnauba wax
1 part of calcium stearate
1 part of lime
(100 parts of filling material)

The vinyl resin of this composition was identical with that of Example I.

This composition may be used to form tough, flexible sound records without the use of a flexible backing, and without the incorporation of a filling material. The filled composition may be used to form records as described in the previous examples. A particularly important use of this composition is in the production of reproducing sound records for household recording.

In all cases the records produced from the new compositions are tougher, stronger, more flexible and resilient, and lighter in weight than sound records which are commercially available at the present time. Sound records produced from vinyl resin compositions are extremely resistant to atmospheric conditions and to moisture in general. They are characterized by slight wear on the reproducing needles, and are resistant to needle wear. This is demonstrated by the fact that a sound record formed from a vinyl resin composition was played with an ordinary steel needle 200 times before the needle was worn appreciably, and this amount of service did not materially affect the record. By way of comparison the same type of needle can be used to play records of the kind now commercially available but once before the needle is worn to such an extent as to require replacement.

The sound records of the present invention are also characterized by a very low surface noise level. By reason of this fact, and because of the mechanical strength of the composition, and the accuracy with which it can be molded, it is possible to record more sound per square inch of playing surface on my new records than is possible on previously known records. This advantage greatly enhances the value of the improved records.

Many modifications of the new records and compositions are possible and are included within the invention as defined by the appended claims.

I claim:—

1. A record having a reproducing surface formed from a composition containing a vinyl resin identical with that resulting from the conjoint polymerization of a vinyl chloride and a vinyl ester of an aliphatic acid in the proportions of at least 70% of the vinyl chloride and which is less than about 30% soluble in toluene at 20° to 30° C., said record being characterized by a low surface noise level, resistance to needle wear, slight wear on the needle, toughness, and water resistance.

2. A record having a reproducing surface formed from a composition containing a vinyl resin identical with that resulting from the conjoint polymerization of vinyl chloride and vinyl

acetate in the proportions of at least 70% of the vinyl chloride and which is less than about 30% soluble in toluene at 20° to 30° C., said record being characterized by a low surface noise level, resistance to needle wear, slight wear on the needle, toughness, and water resistance.

3. A record having a reproducing surface formed from a composition containing a vinyl resin identical with that resulting from the conjoint polymerization of vinyl chloride and vinyl acetate in the proportions of about 80% of the vinyl chloride and which is less than about 30% soluble in toluene at 20° to 30° C., said record being characterized by a low surface noise level, resistance to needle wear, slight wear on the needle, toughness, and water resistance.

4. A record having a reproducing surface formed from a composition containing a vinyl resin and a plasticizing material, said vinyl resin being identical with that resulting from the conjoint polymerization of a vinyl chloride and vinyl ester of an aliphatic acid in the proportions of at least 70% of the vinyl chloride and which is less than about 30% soluble in toluene at 20° to 30° C., said record being characterized by a low surface noise level, resistance to needle wear, slight wear on the needle, toughness, and water resistance.

5. A record having a reproducing surface formed from a composition containing a vinyl resin and a plasticizing material, said vinyl resin being identical with that resulting from the conjoint polymerization of a vinyl chloride and vinyl ester of an aliphatic acid in the proportions of at least 70% of the vinyl chloride and which is less than about 30% soluble in toluene at 20° to 30° C., said record being characterized by a low surface noise level, resistance to needle wear, slight wear on the needle, toughness, and water resistance.

6. A record having a reproducing surface formed from a composition containing a vinyl resin and a plasticizing material, said vinyl resin being identical with that resulting from the conjoint polymerization of vinyl chloride and vinyl acetate in the proportions of at least 70% of the vinyl chloride and which is less than about 30% soluble in toluene at 20° to 30° C., said record being characterized by a low surface noise level, resistance to needle wear, slight wear on the needle, toughness, and water resistance.

7. A record having a reproducing surface formed from a composition containing a vinyl resin, a plasticizing material, a basic stabilizing material and a filling material, said vinyl resin being identical with that resulting from the conjoint polymerization of vinyl chloride and vinyl acetate in the proportions of about 80% of the vinyl chloride and which is less than about 30% soluble in toluene at 20° to 30° C., said record being characterized by a low surface noise level, resistance to needle wear, slight wear on the needle, toughness, and water resistance.

FRAZIER GROFF.

UNITED STATES PATENT OFFICE

1,966,856

PLASTIC COMPOSITION

Frederic Groff, Charleston, W. Va., assignor to
Carbide & Carbon Chemicals Corporation, a
Corporation of New York

No Drawing. Application August 10, 1931.
Serial No. 556,300

10 Claims. (Cl. 106-22)

The invention relates to plastic compositions containing vinyl resins, that is, resins formed by the polymerization of certain vinyl compounds.

Vinyl resins of various types are known and various uses have been proposed for these substances. Previously prepared plastic compositions containing vinyl resins have not been uniformly satisfactory. It has been proposed to make improved vinyl resins by polymerizing a mixture of vinyl compounds, and by including other substances in the resins. These proposals have resulted in generally improved vinyl resins, but vinyl resins possessing the requisite uniformity of properties to make plastic compositions prepared from them economically successful have not been heretofore known.

The principal object of my invention is to provide a novel type of vinyl resins possessing uniformly desirable properties for the preparation of plastic compositions. Another object is to provide a novel molding composition containing vinyl resins, which is especially useful for forming phonograph or other sound records.

Another object is to provide a novel plastic composition suitable for use as a wall or floor surfacing material, and still another object is to provide a novel moisture-proof packaging and insulating material.

The vinyl resins employed in my new plastic compositions are those which are obtained by the conjoint polymerization (by which is meant polymerization while in mutual contact) of a vinyl halide and a vinyl ester of an aliphatic acid. I prefer to use vinyl resins formed by the conjoint polymerization of vinyl chloride and vinyl acetate in the presence of a polymerizing catalyst. The preferred proportions by weight of vinyl chloride to vinyl acetate are 70% or more of vinyl chloride and 30% or less of vinyl acetate. Throughout the specification and the claims all the new compositions will be described on a percentage or parts by weight basis.

I have found by test that the vinyl resins above described are best suited to the formation of plastic compositions of the present invention. However, not every vinyl resin formed by the conjoint polymerization of 70% or more of vinyl chloride and 30% or less of vinyl acetate is suitable for use in the new plastic compositions.

The resins must further possess a high fusion point, low solubility, and must be tough, stable and resistant to heat. In order to make my novel plastics economically practical, the resins contained therein must be of uniform quality with respect to the properties set forth. A uni-

form vinyl resin of this type may be characterized by indicating the extent to which it is soluble in certain solvents, since this property is an accurate indication of the other properties of the resin. I therefore designate the vinyl resin which is preferred as an ingredient of my plastic compositions, as a resin resulting from the conjoint polymerization of vinyl chloride and vinyl acetate in the proportions of 70% or more of vinyl chloride and 30% or less of vinyl acetate, less than about 30% of the resin being soluble in cold (20° to 30° C.) toluene.

The preferred type of resins may be produced by causing a mixture of the vinyl compounds in the proportions thereof as set forth above to be polymerized in the presence of a suitable liquid medium, such as aliphatic paraffin hydrocarbons, aliphatic alcohols, and aliphatic ketones, and in the presence of a suitable polymerizing catalyst, such as benzoyl peroxide, at temperatures below about 60° C. The process of forming such vinyl resins does not form an essential part of the present invention.

In order to insure complete stability of the vinyl resin it is generally desirable to add to the resin a stabilizing substance or substances. In general, suitable stabilizing agents are basic in property and do not promote acid formation or oxidation. Examples of suitable stabilizers are: alkaline earth metal soaps, resinates, oxides, hydrides and carbonates; aromatic amino compounds which are water insoluble; other amines or ammonia and its substitution products generally. Specifically, calcium stearate, lime, the reaction product of calcium hydrate and manila copal resin, ethyl toluolene, benzidine, triphenyl amine, and the ethanalamines are preferred stabilizers. I have discovered that the preparation of light colored vinyl resin plastics is facilitated, and that the colors are more stable toward light, if titanium oxide or calcium carbonate, or both are included in the plastic composition.

The vinyl resin plastics may be readily prepared in permanent colors of any shade by the addition of dyes, lakes or pigments.

The above described vinyl resins which may be stabilized and colored as desired are the basic ingredients of my new plastics. Certain plastic compositions require the inclusion of filling materials. I have found that cellulosic or non-cellulosic fillers in various proportions may be used with the vinyl resins. Examples of cellulosic fillers are wood flour, cork, cotton flock, cotton linters and paper pulp; examples of non-

2

cellulosic fillers are barytes, silica, mica, asbestos, talc and rothenstone.

The plasticity of the plastic compositions may be altered and their flexibility and resilience may be varied by the addition of various plasticizers or modifying agents to the compositions. Typical plasticizers and modifiers are phthalic acid esters, halogenated naphthalene derivatives, carnauba wax, certain rubber fractions, chlorinated diphenyl derivatives, tricresyl derivatives and glycol esters.

I am enabled to produce a wide variety of new plastic compositions by means of the above additions to the vinyl resins. The nature and properties of the plastic products are governed by the choice of ingredients and amounts thereof which are incorporated with the vinyl resin.

In general, plastic compositions which are adapted to the formation of molded objects by the application of thermo-plastic molding operations are prepared by incorporating from about 25 to 70 parts of a filling material and 1 to 5 parts of a plasticizer with from about 75 to 30 parts of the preferred vinyl resin, which may be colored and stabilized as desired. The molding compositions may be varied by using larger amounts of plasticizing materials, and molding lubricants may be used optionally. In some instances the unfilled resin may be used to form molded objects. For example, the unfilled resin, with or without plasticizers or modifying agents, and colored as desired, may be used to form dentures and the like.

Another type of plastic composition has as its basic ingredient a vinyl resin of the preferred type in conjunction with a large proportion of a plasticizing material. This composition may be formed into thin sheets and is useful as a moisture-proof, insulating packaging material. It may vary in thickness from 0.0004 inch to 0.250 inch and may be colored, opaque, transparent or translucent as desired. The sheets are very flexible and, if suitable plasticizers are chosen, the plastics are resilient and flexible over a wide temperature range, including very low temperatures, i.e., -10° C. or lower. This material is useful not only as a protective or ornamental packaging material but as an electrical insulating material for use in cable, condenser and switchboard insulation.

If it is intended as a packaging material its attractiveness may be enhanced by including various odoriferous substances in the composition to produce a perfumed wrapping material. It may be easily cemented to form seals and joints by softening the sheet with a solvent for the composition and then applying pressure. The plasticized flexible material may be incorporated with a filler, such as cork dust or asbestos, and secured to a fibrous backing, for example, burlap, to form a linoleum-like product suitable for covering floors and walls. This product may be formed either by hot pressing the plastic against the backing or by securing a preformed sheet of the plastic to the backing with an adhesive, such as a solution of a vinyl resin in acetone. The resultant product may be cut, bent, nailed and treated in the usual way as a floor-covering material, and possesses good wearing qualities. The plastic and filler may be mixed into a paste with a medium-boiling solvent and used as a troweling composition to fill joints in the floor or wall covering ma-

terial. In this case the plastic is hardened by the evaporation of the solvent. The compositions of my invention are substantially non-flammable as evidenced by the fact that a vinyl resin composition containing 50% of wood flour will not support combustion. Also, they are odorless, resistant to water, chemically inert and dielectric.

The following examples are illustrative of the invention:

I. A molding composition was prepared as follows:

50 parts of vinyl resin
30 parts of ground barytes
20 parts of rothenstone
0.5 parts of carnauba wax
0.5 parts of lime

The vinyl resin was prepared by polymerizing a mixture containing 80% of vinyl chloride and 20% of vinyl acetate in the presence of benzoyl peroxide, and was less than 25% soluble in cold toluene. The materials were mixed and milled to form a substantially homogeneous composition.

The composition is suitable for molding various articles, particularly phonograph records, both of the rigid and flexible type. The composition may be used to form phonograph records directly, or they may be formed by molding the composition over a flexible cellulosic or similar sheet. By the use of this composition it is possible to make flexible records having either one or two playing surfaces. The formation of these flexible records is facilitated because the use of solvents in applying the vinyl resin playing surface or surfaces is unnecessary, the coating being applied by a hot pressing operation. Rigid records formed from vinyl resin compositions may be produced in thicknesses down to about 0.025 inch and are characterized by unusual toughness and mechanical strength.

In every case the records produced possess a high degree of water resistance and resistance to atmospheric conditions. Also, the records are extremely resistant to needle wear and exhibit but slight wear on the needle. This latter property is shown by the fact that a single needle may be used to play a record formed from a vinyl resin composition 200 times before becoming worn sufficiently to require replacement, while by comparison, the same type of needle can be used to play records of the kind now commercially available but once before being worn to the same degree. The records formed from vinyl resins are also characterized by an extremely low surface noise level. This characteristic together with the mechanical strength of the resin and the accuracy with which it may be molded, makes it possible to form records having more recorded sound per square inch of playing surface than is possible with records formed from other materials.

II. Another molding composition for general use, and for sound records, was prepared as follows:

500 parts of vinyl resin
5 parts of calcium stearate and lime
5 parts of carnauba wax
40 parts of fibrous talc
435 parts of cotton flock
25 parts of coloring materials

The vinyl resin of this composition was pre-

1,966,856

ried. In this case the plastic is hardened by the evaporation of the solvent.

The compositions of my invention are substantially non-flammable as evidenced by the fact that a vinyl resin composition containing 50% of wood flour will not support combustion. Also, they are odorless, resistant to water, chemically inert and dielectric.

The following examples are illustrative of the invention:

I. A molding composition was prepared as follows:

50 parts of vinyl resin
30 parts of ground barytes
20 parts of rothenstone
0.5 parts of carnauba wax
0.5 parts of lime

The vinyl resin was prepared by polymerizing a mixture containing 80% of vinyl chloride and 20% of vinyl acetate in the presence of benzoyl peroxide, and was less than 25% soluble in cold toluene. The materials were mixed and milled to form a substantially homogeneous composition.

The composition is suitable for molding various articles, particularly phonograph records, both of the rigid and flexible type. The composition may be used to form phonograph records directly, or they may be formed by molding the composition over a flexible cellulosic or similar sheet. By the use of this composition it is possible to make flexible records having either one or two playing surfaces. The formation of these flexible records is facilitated because the use of solvents in applying the vinyl resin playing surface or surfaces is unnecessary, the coating being applied by a hot pressing operation. Rigid records formed from vinyl resin compositions may be produced in thicknesses down to about 0.025 inch and are characterized by unusual toughness and mechanical strength.

In every case the records produced possess a high degree of water resistance and resistance to atmospheric conditions. Also, the records are extremely resistant to needle wear and exhibit but slight wear on the needle. This latter property is shown by the fact that a single needle may be used to play a record formed from a vinyl resin composition 200 times before becoming worn sufficiently to require replacement, while by comparison, the same type of needle can be used to play records of the kind now commercially available but once before being worn to the same degree. The records formed from vinyl resins are also characterized by an extremely low surface noise level. This characteristic together with the mechanical strength of the resin and the accuracy with which it may be molded, makes it possible to form records having more recorded sound per square inch of playing surface than is possible with records formed from other materials.

II. Another molding composition for general use, and for sound records, was prepared as follows:

500 parts of vinyl resin
5 parts of calcium stearate and lime
5 parts of carnauba wax
40 parts of fibrous talc
435 parts of cotton flock
25 parts of coloring materials

The vinyl resin of this composition was pre-

When a uniform mixture had been obtained, it could be applied to any desired surface by a troweling operation. About 12 hours of air drying was sufficient to eliminate all the solvent and the resultant coating was tough, adhesive and resilient. It adhered well to wood, metal, burlap, paper, and the like. A smooth surface may be imparted to this coating by applying a surface coating of a vinyl resin solution. The resin used in forming this composition was identical with that used in Example VII.

X. A transparent flexible wrapping material was produced as follows:

- 100 parts of vinyl resin
- 20 parts of dibutyl phthalate
- 1.5 parts of carnauba wax
- 1 part of calcium stearate

The resin was produced by conjointly polymerizing 80 parts of vinyl chloride and 20 parts of vinyl acetate, and was about 75% insoluble in toluene at 25° C. These materials were fluxed on hot differential rolls and sheeted out in sheets of about 0.001 inch in thickness. These sheets are useful as a moisture-proof, non-flammable packaging material, or as an insulating material. The material is tough, flexible, resistant to heat and ultra-violet light, and possesses good tensile strength. It may be pertumed, colored, and produced in any thickness and degree of transparency.

XI. The process of forming the material of Example X may be modified by dissolving 240 parts of acetone and 200 parts of ethyl acetate. The solution is formed into sheets by pouring it onto a plate of polished metal, infusible cased composition described has but slight tendency to adhere to the materials on which it is placed, and such tendency may be eliminated by lubricating the plate with a substance, such as carnauba wax. The sheets are suitable for use as wrapping or insulating materials, and may be formed into thicker or thinner sheets by pressing or calendaring the sheets which were originally formed.

From the foregoing description the method of practicing my invention and the uses of my new plastic compositions will be apparent. Modifications of the invention are possible and are included in my invention as defined by the appended claims.

I claim:—

1. A plastic composition comprising a substantial proportion of vinyl resin together with basic stabilizing material, said vinyl resin being identical with that resulting from the conjoint polymerization of a vinyl halide and a vinyl ester of an aliphatic acid in the proportions of at least 70% of the vinyl halide and said vinyl resin being at least about 70% insoluble in toluene at 20° to 30° C.

2. A plastic composition comprising a substantial proportion of vinyl resin together with basic stabilizing material, said vinyl resin being identical with that resulting from the conjoint polymerization of vinyl chloride and vinyl acetate in the proportions of at least 70% of acetate in the proportions of at least 70% of the vinyl chloride and said vinyl resin being at least about 70% insoluble in toluene at 20° to 30° C.

3. A plastic composition comprising a sub-

75

stantiated as described in Example I, and was about 88% insoluble in cold toluene.

III. A simple molding composition may be as follows:

- 200 parts of vinyl resin
- 200 parts of wood flour
- 8 parts of carbon black

The vinyl resin used in this composition was identical with that of Example I and was previously stabilized. The molding composition of this example is useful for forming molded objects of low cost. It produces objects which are hard but not brittle.

The molding operations by which these compositions may be utilized are the usual thermoplastic operations employing heat and pressure. For example, bars consisting of 31 grams of the composition of Example III were molded under 1000 pounds per square inch of pressure at 130° C. for 8 minutes. They were then cooled under a pressure of about 400 pounds per square inch.

The molding conditions are dependent upon the molding composition, the object molded and upon each other, and are subject to wide variations. In general pressures from 200 to 2000 pounds per square inch may be used and temperatures of about 130° to 140° C. are preferred.

IV. A highly plastic composition was formed as follows:

- 100 parts of vinyl resin
- 60 parts of ethylene glycol monoethyl ether diester of ethylene glycol diphthalate
- 1 part of carnauba wax
- 1 part of calcium stearate
- 1 part of calcium hydrate

The vinyl resin was a product formed by the conjoint polymerization of 80 parts of vinyl chloride and 20 parts of vinyl acetate and was less than 30% soluble in cold toluene. The ingredients of this composition were mixed by fluxing on hot (100° to 120° C.) differential rolls, and the mix was sheeted out. This composition is well adapted as an ingredient of varnishes or lacquers and may be mixed with filling materials to form molded articles possessing a high degree of resilience and flexibility. Sheets of this composition retained their flexibility and discolored but slightly after 100 hours of exposure to the radiation from a mercury arc lamp at a distance of 20 inches from the bulb.

V. The composition of this example was composed of the following:

- 100 parts of vinyl resin
 - 10 parts of diethylene glycol monophthalate previously neutralized with orthotoluidine
- The resin used in this composition was the same as that of Example IV. The mixture was fluxed on differential rolls heated to 80° to 120° C. until a uniform film was secured. This may be lubricated with carnauba wax and molded to form tough, flexible phonograph records having the desirable properties above described. If it is desired, filling materials, such as wood flour or barytes, may be added to this composition, and sheets of the filled material may be molded over paper to form flexible phonograph records. This type of record is especially adapted for use in forming reproducing records for home recording.

VI. A tough, plasticized composition was produced as follows:

- 100 parts of vinyl resin plasticized with 30% of its weight of ethylene glycol monoethyl ether diester of ethylene glycol diphthalate
- 300 parts of acetone
- 150 parts of asbestos
- 20 parts of ground cork

Another portion of this mix was dried to remove the solvent, distributed over a sheet of burlap and hot-pressed under a pressure of about 100 pounds per square inch. The product was very similar to that formed in the first operation.

IX. A troweling composition was formed by mixing

- 100 parts of vinyl resin plasticized with 30% of its weight of ethylene glycol monoethyl ether diester of ethylene glycol diphthalate
- 300 parts of acetone
- 150 parts of asbestos
- 20 parts of ground cork

Another portion of this mix was dried to remove the solvent, distributed over a sheet of burlap and hot-pressed under a pressure of about 100 pounds per square inch. The product was very similar to that formed in the first operation.

X. A troweling composition was formed by mixing

100 parts of vinyl resin plasticized with 30% of its weight of ethylene glycol monoethyl ether diester of ethylene glycol diphthalate

300 parts of acetone

150 parts of asbestos

20 parts of ground cork

Another portion of this mix was dried to remove the solvent, distributed over a sheet of burlap and hot-pressed under a pressure of about 100 pounds per square inch. The product was very similar to that formed in the first operation.

XI. A troweling composition was formed by mixing

100 parts of vinyl resin plasticized with 30% of its weight of ethylene glycol monoethyl ether diester of ethylene glycol diphthalate

300 parts of acetone

150 parts of asbestos

20 parts of ground cork

UNITED STATES PATENT OFFICE

2,041,502

ARTIFICIAL MASSES

Arthur Voss, Frankfurt-on-the-Main, and Ewald Dickhäuser, Gersthofen, near Augsburg, Germany, assignors to I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt-on-the-Main, Germany

No Drawing. Original application June 4, 1928, Serial No. 368,434. Divided and this application July 9, 1935, Serial No. 36,476. In Germany June 14, 1928

2 Claims. (Cl. 260-2)

This application is a division of our application Serial No. 368,434 filed June 4, 1928. The present invention relates to artificial masses.

It is already known to polymerize vinyl chloride so as to obtain masses of high molecular weight. Methods for carrying out this polymerization process have been described in our co-pending U. S. application Serial No. 368,434 filed June 4, 1928.

We have now found that the polymerization may also be carried out in the presence of such substances as are also capable of being polymerized, particularly in the presence of acrylic acid. The mixed polymerization products of vinyl chloride and acrylic acid thus produced show particularly valuable properties. It is a surprising fact that in this case the polymerization does not proceed in such a manner that the final product constitutes a mere mixture of the polymerized products of the respective components, but there are generally formed products of specially new properties.

The polymerized products thus obtained after being freed from any volatile constituents, for instance by distillation with water vapor or by treating them in vacuo, can be worked up like celluloid into commodities of the most varied kind. If the polymerized product is obtained in a suitable manner, the polymerized product is obtained in the desired form. As the polymerized product is capable of being softened, any desired shape may be given to it by pressing. The solid masses thus obtained may further be worked up by cutting, filing, sawing them etc. Furthermore the polymerized products may not only be worked up alone but also combined with any other substances, such as resins, oils, cellulose or filling materials of any kind.

The present invention constitutes a great improvement in the manufacture of artificial masses. The following example illustrates our invention but it is not intended to limit it thereto, the parts being by weight.

100 parts of vinyl chloride, 115 parts of acrylic acid and 1 part of benzoyl peroxide are dissolved in 500 parts of methylene chloride and the solution is heated in the autoclave for 10 hours to 60° C.-70° C., while stirring. The mixed polymerization product from vinyl chloride and acrylic acid thus produced is obtained in the form of a finely suspended powder which is filtered by suction from the methylene chloride and dried. The product is soluble in hot water, alkali and alcohol and it is fast to light, humidity and acids.

We claim:

1. As new products polymerization products of mixtures of vinyl chloride and acrylic acid, said products being amorphous, colorless masses fast to light, humidity and acids.

2. As a new product the polymerization product of a mixture of about equal parts of vinyl chloride and acrylic acid, said product being an amorphous, colorless mass fast to light, humidity and acids.

ARTHUR VOSS,
EWALD DICKHAUSER.

UNITED STATES PATENT OFFICE

2,028,126

PHONOGRAPH RECORD

Richard F. Warren, Stratford, Conn., assignor to Carbide and Carbon Chemicals Corporation, a corporation of New York

No Drawing. Application July 7, 1930, Serial No. 466,938

6 Claims. (Cl. 106-22)

This invention relates to new and useful improvements in phonograph records.

An object of the invention is to provide a phonograph record which is light in weight; a record which may be pressed to have it carry a groove representing a different recording from that which it originally bore or which may be pressed to have it carry the same groove in the event of it having been rejected; or which may be treated to provide it with a smooth surface by moving a groove in order that a groove may later be engraved in the smooth surface by means of a heated stylus or the like.

A further object is to provide a record having an improved surface, that is, one wherein less scratch or less surface noise results from the tracking of the stylus in the record groove; a record which is hard in the sense that it will reproduce all audible frequencies and yet be flexible as a record, and which will withstand moisture.

Additional objects are to provide a record that may be pressed in a multiple press, and which may be pressed under a reduced pressure as compared with pressures at present used, and which is of such structure that it may be cut from sheets as the record groove is pressed.

Another object is to provide a record including an improved surface coating adapted to receive the sound record groove, and which contains as the sole resinous constituent of the surface coating, a vinyl resin, such as polymerized vinyl esters of the lower fatty acids, vinyl halides, styrol, and mixtures thereof.

Other objects and advantages will become apparent from a consideration of the following description wherein the invention is fully disclosed. However, it is to be understood that the invention is not limited to the details disclosed but contemplates all such changes as fall within the scope of the appended claims.

I have found that polymerized vinyl acetate or vinyl chloride, or mixtures of the two, with or without plasticizers, when used in the manufacture of phonograph records result in a record having a superior playing surface, in that it is hard and durable, and is particularly advantageous by reason of its freedom from surface noise.

Throughout this specification the invention will be described as applied to a sheet of paper or the like, but it will be understood that it is also applicable to other types of records, for example, it may be used in solid stock records, or as a coating for sheets used in the manufacture of laminated records.

In the manufacture of a record in accordance with this invention, a sheet of fibrous material, whether in the form and size of a record, or larger (for example, in the form of a roller strip) is first impregnated with a primary solution of a resinous material. For the purpose of this impregnation, the following procedure may be used: A fibrous material, such as paper or the like, which is to form the core of the record is impregnated or coated by passing it through, or otherwise applying a solution of resinous material on its surface to provide a support or base for the second coating to be hereinafter described. This primary coating may be formed of any material or mixture of materials which will give the fibrous core a smooth and hard moisture-resistant surface, but which will not render the sheet so hard and solid that it cannot later be compressed or flexed.

In my experiments I have found that a suitable solution of phenolic resin, such as phenol-formaldehyde or phenol-furfuraldehyde resins; cresol-aldehyde resins; casein; cellulosic derivatives, such as cellulose acetate or cellulose nitrate; and vinyl resins, such as polymerized vinyl acetate, vinyl chloride, styrol or mixtures thereof. Other resinous materials than those named and combinations of the foregoing materials may also be used for the primary coating. In general, I prefer to employ a heat-reactive artificial resin for the purpose of providing the record core with a moisture-resistant surface.

For the phenolic and cresolic resins named above, alcohol may be used as a solvent. In the use of casein, caustic soda or aqueous ammonia and other well known alkaline solvents may be employed. When cellulose esters, or the vinyl resins are used, acetone, diacetone alcohol, ethylene dichloride, and mixtures of these, or mixtures of these solvents with diluents such as toluene and benzol may be used as the solvents.

It will of course be understood that the primary coating may be applied to the sheet other than by dipping. For example the primary coating may be sprayed onto the sheet or it may be applied with a brush or the like. Also, it is not absolutely necessary that the sheet be thoroughly impregnated. However, it is desirable that the surface of the sheet at least be impregnated so that the fibers thereof are coated. The sheet made relatively moisture-resistant. Should the sheet not be moisture proof the fibers thereof on becoming wet will swell and may break the surface of the record.

being surfaces integral with said core containing as the sole resinous constituent a vinyl resin consisting of polymerized vinyl esters of the lower fatty acids, vinyl halides, styrol and mixtures thereof, and said record being characterized by durability and a minimum of surface noise.

5. A laminated sound record comprising a fibrous core at least the surface of which is impregnated with a hardened artificial resin to render the core moisture resistant, and which is provided with a playing groove receiving surface containing as the sole resinous constituent a polymerized vinyl halide, said record being characterized by durability and a minimum of surface noise.

6. A laminated sound record comprising a fibrous core at least the surface of which is impregnated with a hardened artificial resin to render the core moisture resistant, and which is provided with a playing groove receiving surface containing as the sole resinous constituent a polymerized vinyl acetate, said record being characterized by durability and a minimum of surface noise.

7. A laminated sound record comprising a fibrous core having at least its surfaces impregnated with a hardened heat-reactive artificial resin, and which is provided with a playing groove receiving surface integral with said core containing as the sole resinous constituent a vinyl resin of the group consisting of polymerized vinyl esters of the lower fatty acids, vinyl halides, styrol and mixtures thereof, said record being characterized by durability and a minimum of surface noise.

RICHARD F. WARREN.

After being treated with the first or primary coating and dried, the sheet is given a second coating. The second coating consists essentially of the resinous material in which the record grooves are to be formed. In this connection it is to be noted that should the second coating be thin the sound groove will extend into the first or primary coating.

The playing groove receiving surface contains as the sole resinous constituent a vinyl resin, such as polymerized vinyl acetate, vinyl chloride, styrol, or mixtures of these, with or without plasticizers or filling materials. Fillers which may be used in the playing surface may be those which have been used in record manufacture, and may include one or more of the following: Rottenstone, clay, slate, barytes, red iron oxide, fuller's earth, or umber. Coloring materials, such as lamp black, may be used if desired, and it is to be noted that red iron oxide, rottenstone, or umber may be used alone or in combination, and it is desirable to use one of the latter with the other materials mentioned.

The second coating composition may be made by adding the vinyl resin together with plasticizers and fillers, if desired, to a solvent and grinding the whole in a ball mill to obtain thorough dispersion. The solvent used, as has been indicated above, preferably is sufficiently volatile in nature to be completely eliminated after the record is pressed. After the mixing operation, the mixture may be screened or filtered and is then ready for use.

The core which has been impregnated with the primary coating is then coated with the vinyl resin composition by any suitable means such as dipping or spraying, or the like. It is advantageous to incorporate a small amount of carnauba wax or lead salt master wax in the second coating solution in order that the record will have no tendency to stick when pressed.

When the second coating containing the vinyl resin is dry, the sheet may be stamped or pressed into record blanks and molded within two matrices to form the finished record.

The following specific example will illustrate the invention:

A sheet of fibrous material such as pulp board was used as the record core. This sheet was first coated or impregnated with a solution having the following composition:

	Parts by weight
Cresol-furfuraldehyde resin	9
Denatured ethyl alcohol	30

The second coating was formed as follows:

	Parts by weight
Vinyl resin (mixture of polymerized vinyl acetate and vinyl chloride)	6
Rottenstone	2
Lamp black	1
Iron oxide	2
China clay	2
Ethylene dichloride	24
Wax, per gallon of solution	1/2 ounce

By the process of this example, a record having a somewhat yielding core is provided. These records are relatively thin and may be rolled without injury, and in the pressing operation by which the sound grooves are formed a die of the flat type as distinguished from one of the crowned type should be used. If a record in accordance with this invention is to be provided with a hard core, a landing pad of rubber, lead, or similar

cushioning material should be used in the press. The record forming operation is expedited if the coated sheets are preheated before they are pressed. The preheating should, of course, be carried out at a temperature below that at which the resinous coating will tend to flow off of the core. An advantage of the records of this invention is found in the thermo-plasticity of the playing surface, and unsatisfactory records or worn records may be repressed. It is also possible to make record blanks in accordance with this invention provided with a blank groove in which a sound track may be formed by means of a heated stylus or the like.

Further the records may be pressed in a multiple press, and when long sheets are used the records may be stamped or cut from the sheets as a part of the pressing operation, and the records may at the same time be pierced. Additionally, the records may be pressed under a reduced pressure as compared to that ordinarily used, and have a very low coefficient of expansion.

Should cotton flock be used in the records as a filler, it may first be impregnated with polymerized vinyl acetate or vinyl chloride dissolved in ethylene dichloride, and thereafter dried in a centrifuge. Of course it will be understood that cotton flock is more applicable to a solid stock record, or to the back stock of a laminated record comprising sheets connected by a core and having the record groove receiving compound on their outer surfaces.

In forming records in accordance with this invention, a roll of paper may be mounted in such a way that it can be unwound and drawn through a tank containing the primary coating solution as described above. Rollers or rods, or the like, may be used to keep the paper submerged in the solution. The coated sheet may be drawn from the tank through a drier and thereafter rewound or passed directly to a second coating device where the second surface coating solution is applied. A satisfactory device for applying the second coating is one in which the coating is applied simultaneously to both sides of the paper by means of brushes or the like.

On leaving the second coating machine, the paper may again be passed through a drier and it is then ready to be stamped into the form of records and pressed to provide sound record thereon.

Alternatively, record disks may be cut from the sheet after it has received the primary coating and these blanks then supplied with the second or surface coating material.

It will be understood that modifications of the invention are possible and are included within the invention as defined by the appended claims. Having thus described the invention, what is claimed is:—

1. A laminated sound record comprising a fibrous core at least the surface of which is impregnated with a hardened artificial resin to render the core moisture resistant, and which is provided with a playing groove receiving surface containing as the sole resinous constituent a vinyl resin of the group consisting of polymerized vinyl esters of the lower fatty acids, vinyl halides, styrol and mixtures thereof, said record being characterized by durability and a minimum of surface noise.

2. A laminated sound record comprising a fibrous core at least the surface of which is impregnated with a hardened heat-reactive resin, and which is provided with playing groove receiving surfaces integral with said core containing as the sole resinous constituent a vinyl resin of the group consisting of polymerized vinyl esters of the lower fatty acids, vinyl halides, styrol and mixtures thereof, said record being characterized by durability and a minimum of surface noise.

3. A laminated sound record comprising a fibrous core having at least its surfaces impregnated with a hardened heat-reactive artificial resin, and which is provided with a playing groove receiving surface integral with said core containing as the sole resinous constituent a vinyl resin of the group consisting of polymerized vinyl esters of the lower fatty acids, vinyl halides, styrol and mixtures thereof, said record being characterized by durability and a minimum of surface noise.

4. A laminated sound record comprising a fibrous core having at least its surfaces impregnated with a hardened heat-reactive artificial resin to render the core moisture resistant, and which is provided with a playing groove receiving surface containing as the sole resinous constituent a polymerized vinyl acetate, said record being characterized by durability and a minimum of surface noise.

5. A laminated sound record comprising a fibrous core at least the surface of which is impregnated with a hardened artificial resin to render the core moisture resistant, and which is provided with a playing groove receiving surface containing as the sole resinous constituent a polymerized vinyl halide, said record being characterized by durability and a minimum of surface noise.

6. A laminated sound record comprising a fibrous core having at least its surfaces impregnated with a hardened heat-reactive artificial resin, and which is provided with playing groove receiving surfaces integral with said core containing as the sole resinous constituent a vinyl resin of the group consisting of polymerized vinyl esters of the lower fatty acids, vinyl halides, styrol and mixtures thereof, said record being characterized by durability and a minimum of surface noise.

UNITED STATES PATENT OFFICE

PLASTICIZED VINYL POLYMER

Rudolf Endres, Dessau-Rosslau, Germany; vested in the Alien Property Custodian

No Drawing. Application August 15, 1939, Serial No. 290,189. In Germany August 15, 1938

2 Claims. (Cl. 260-36)

It has been found that the esters from polybasic aliphatic or cycloaliphatic carboxylic acids not interrupted by other atoms are excellent dissolving, swelling and gelatinizing agents for polymerisation-products of many a kind obtainable by the polymerisation of compounds containing at least once the group $\text{CH}_2=\text{C}-$.

Among the compounds containing the aforementioned group there may be cited e. g.: vinylalcohol, vinyl ester such as vinyl-chloride where the poly-vinyl-chloride may be re-halogenated, vinyl-acetate, vinyl-chloroacetate, vinyl-alkyl ether, vinyl-thio-ether, vinyl-amine, vinyl-acetylene, divinyl-acetylene, vinyl-alkyl-ketone, acryl-acid, acryl-acid ester, methyl-acryl-acid, methacryl-acid ester, vinyl-acetic acid, styrol, butadiene, isoprene, isobutylene and the like.

As polybasic aliphatic or cycloaliphatic carboxylic acids respectively apt for the esters suggested according to the present invention there may be mentioned e. g. adipic acid, methyl adipic acid, dimethyl adipic acid, sebacic acid, hexahydrophthalic acid, hexahydrophthalene-diacetic acid, octohydrophthalic-o-carboxylic acid and the like. These carboxylic acids are, according to the present invention, esterified in a way known and usual in itself with alcohols of the aliphatic, cycloaliphatic or aromatic series or with mixtures of same. Among them there are e. g.: mono- or polyvalent, saturated or non-saturated, substituted or non-substituted aliphatic alcohols such as amyl-alcohol, pentandiol, hexyl-alcohol, hexandiol, octyl-alcohol, decylalcohol, decandiol, dodecyl-alcohol, tetradecylalcohol, hexadecyl-alcohol, octadecyl-alcohol, octadecenyl-alcohol, chlorooctadecyl-alcohol, octadecandiol, montanyl-alcohol etc., naphthenic alcohols, cyclohexanol, decalinol, furthermore benzyl-alcohol, β -phenylethyl-alcohol, furfuryl-alcohol and tetrahydro-furfuryl-alcohol and the like. For the esterification those alcohols may likewise be mixed with one another.

As suitable esters corresponding to the present invention there may be cited: adipic acid-dioctyl ester, adipic acid-didodecyl ester, adipic acid-ditradecyl ester, adipic acid-dihexadecyl ester, adipic acid-dioctadecyl ester, adipic acid-1,5-pentandiol-di-ester, adipic acid-ditetrahydrofuryl ester, sebacic acid-dioctyl ester, hexahydrophthalene-diacetic acid-dihexyl ester, hexahydrophthalene-diacetic acid-dicyclopentyl ester, sebacic acid-dimethylcyclohexyl ester and the like. The compounds of this paragraph are referred to hereinafter as di-esters of saturated aliphatic and cycloaliphatic dicarboxylic acids with saturated aliphatic and cyclic alcohols of 5 to 12 carbon atoms.

The aforesaid softening agents and the like

allow of being easily incorporated in polymerisation-products. They may also easily be united with other stuffs, so that in co-employing those softening agents obtained from the polymerisation-products we are in a position to make mixed products e. g. with cellulose-derivatives, natural resins, natural caoutchouc, albuminous artificial masses, other artificial resins and the like.

Example 1

100 weight-parts of a mixed polymerisate of vinyl-acetate and vinyl-chloride (1:1) are homogenized on the roller with 20 weight-parts of adipic acid-dioctyl ester and 5 weight-parts of adipic acid-didodecyl-ester at about 80° C. This mass may be pressed in the usual way and it supplies a product of a very good elasticity and of excellent electrical properties.

Example 2

15 weight-parts of a mixed polymerisate of vinyl-acetate and vinyl-chloride (1:3) are dissolved in a solvents-mixture of 80 weight-parts of ethyl-acetate, 60 of xylol and 45 of acetone, and into this solution 10 weight-parts of adipic acid-di-tetrahydrofuryl ester or, respectively, hexa-hydrophthalene-diacetic acid-di-cyclohexyl ester are stirred in. This solution supplies, after drying, a very elastic and clear film, which is also suitable for the impregnating of textiles, paper, leather etc.

Example 3

100 weight-parts of a mixed polymerisation product of vinyl-chloride and vinyl-acetate (1:1) are mixed in a kneader at a temperature of 80° C. with 25 weight-parts of adipic acid-didecyl ester. The obtained mass is then formed into pieces by pressing. The pieces possess excellent electrical isolating properties and have a good cold test.

I claim:

1. A plastic composition containing a mixed polymerisate of vinyl-acetate and vinyl-chloride and a mixture of adipic acid dioctyl ester and adipic acid didodecyl ester.

2. An electrical insulating plastic composition containing a mixed polymerisate of vinyl-acetate and vinyl-chloride, obtained by polymerizing said vinyl compounds in the approximate molar ratio of 1:1, and a dialkyl ester of adipic acid as a plasticizing agent, said alkyl group containing from 8 to 12 carbon atoms, the ratio of said polymerisate to said plasticizer being approximately 4:1.

RUDOLF ENDRES.

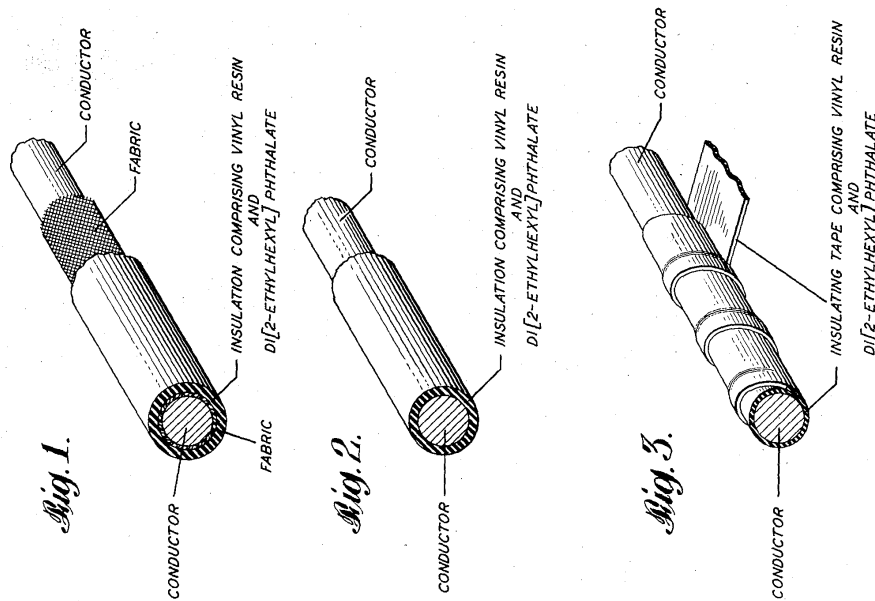
May 23, 1944.

W. F. HEMPERLY

2,349,413

ELECTRICAL CONDUCTOR CARRYING VINYL RESIN COMPOSITION

Filed May 16, 1940



INVENTOR
WILLIAM F. HEMPERLY
BY
J. F. Hemperly
ATTORNEY

UNITED STATES PATENT OFFICE

ELECTRICAL CONDUCTOR CARRYING VINYL RESIN COMPOSITION

William F. Hempert, Bloomfield, N. J., assignor to Union Carbide and Carbon Corporation, a corporation of New York

Application May 16, 1940, Serial No. 335,504

14 Claims. (Cl. 174-125)

This invention relates to electrical insulation and particularly to the flexible type thereof which may be applied to wires, cables, etc.

Workers in the electrical art are continually seeking improvements in insulation to be applied to electrical conductors. The best insulation is that which not only has good electrical characteristics under the conditions of general use but one which is unaffected or affected to the least possible degree by abnormal conditions; for instance the insulation on a cable should not only insulate under the normal conditions but should not break down when the cable is subjected to abnormal conditions of moisture, corrosion, bending, etc. The electrical art is highly desirous of obtaining insulation which has as good electrical characteristics as it is possible to obtain and which will maintain those characteristics under adverse conditions.

In recent years vinyl chloride resins have found favor as dielectrics and insulating materials. In general, these materials are unsuitable for flexible insulation unless they are modified by the inclusion of so-called plasticizers. Certain of the resins which are derived from polymers of vinyl compounds have, in themselves, good electrical characteristics which are substantially unaffected by moisture, oil, acids, and alkali but when the usual plasticizers are employed, that is plasticizers which have heretofore been used in connection with these particular vinyl compounds, the desirable characteristics of the resins are lost to an appreciable extent.

The object of the present invention is generally to improve electrical insulation and dielectrics made of materials containing a conductive vinyl chloride resin and provide a conductor, condenser, or other electrical apparatus having the said vinyl resin as insulation or dielectric, or both. Other and further objects of the invention will in part be obvious and will in part be pointed out in the following description and accompanying claims which, however, must not be taken as limiting the invention to the particular modifications described.

The annexed drawing illustrates conductors carrying various insulations comprising the composition contemplated herein. Fig. 1 illustrates an electrical conductor insulated with a fabric bearing the insulating composition. Fig. 2 illustrates an electrical conductor insulated with an extruded composition. Fig. 3 illustrates an electrical conductor insulated with a tape made of the composition.

The base of the insulation is a polymerized vinyl chloride resin having the approximate composition of 95% combined vinyl chloride and 5% combined vinyl acetate with a molecular weight as in Example 1, 2 parts of mineral oil, 2 parts of carbon black, 1 part of mineral oil, 2 parts of lead stearate, 1 part of mineral oil, 2 parts of carbon black and 30 parts of di(2-ethylhexyl) phthalate are mixed and used as in Example 1. This composition is more plastic than that of Example 2.

Example 3.—64 parts by weight of a conjointly polymerized vinyl resin having the approximate composition of 95% combined vinyl chloride and 5% combined vinyl acetate with a molecular weight as in Example 1, 2 parts of mineral oil, 2 parts of carbon black, 1 part of mineral oil, 2 parts of lead stearate, 1 part of mineral oil, 2 parts of carbon black and 30 parts of di(2-ethylhexyl) phthalate are mixed and used as in Example 1. This composition is more plastic than that of Example 2.

Example 4.—55 parts by weight of a conjointly polymerized vinyl resin having the approximate composition of 95% combined vinyl chloride and 5% combined vinyl acetate with a molecular weight as in Example 1, 5 parts of litharge, 2 parts of carbon black, 1 part of mineral oil, 12 parts of tritresyl phosphate and 25 parts of di(2-ethylhexyl) phthalate are mixed and used as in Example 1. The composition is more plastic than that of Example 3 and the amount of plasticizer may be increased to a minimum of 40% which may be all di(2-ethylhexyl) phthalate. An advantage of di(2-ethylhexyl) phthalate is its compatibility with substantially all other modifiers.

The specific gravity of the compositions will vary between 1.28 and 1.33 but when up to 25 parts of filler are included may rise to approximately 1.54.

The compositions of the above examples are built for various purposes. The tougher material of Example 1 is especially recommended for industrial wiring where insulation must be tough and strong and must withstand bending and continual vibration, for instance house wiring, ship cables, etc. while the material of Example 4 is recommended where the insulation must withstand continual flexing, coiling, twisting, etc. yet yield readily for instance on the connections on telephone switchboards, the conductors on telephone receiving sets or the wires on hearing aids for the deaf. The compositions of Examples 2 and 3 are built for insulation where a combination of toughness and flexibility is desired, for instance on overhead cables which are flexed by the wind but are not required to take the sharp bends of house wiring nor the violent and continuous bending of the wires of telephone sets. Insulation having the composition of Example 4 but using all di(2-ethylhexyl) phthalate is particularly useful for the wiring on hearing aids where there is no particular danger of fire but high insulating character-

76 parts of a vinyl resin which is a conjoint polymer of a vinyl halide and a vinyl ester of a lower aliphatic acid and from approximately 24 to 42 parts of a plasticizer for said resin, the major portion of said plasticizer being di(2-ethylhexyl) phthalate.

11. Electrical conductor carrying an insulating composition comprising a vinyl resin which is a conjoint polymer of a vinyl halide and a vinyl ester of a lower aliphatic acid and which has a molecular weight higher than about 15,000, a lubricant for said resin and a plasticizer for said resin, said plasticizer including di(2-ethylhexyl) phthalate.

12. Electrical conductor having an insulation

including a textile carrying a plastic composition comprising a vinyl resin which is a conjoint polymer of a vinyl halide and a vinyl ester of a lower aliphatic acid and di(2-ethylhexyl) phthalate.

WILLIAM F. HEMPERLY.

istics, long life, extreme flexibility, and resistance to deterioration due to the moisture and salts of perspiration are important.

In addition to plasticizing the conjoint polymers, which are the preferred materials of this invention, the di(2-ethylhexyl) phthalate may also advantageously be used to plasticize other synthetic polymerized vinyl resins, for instance, a polymerized vinyl halide, such as polyvinyl chloride, and derivatives. Vinyl chloride and vinyl acetate have been used as examples because the chloride is the lowest cost and most frequently used of the halides which include the bromide, iodide and fluoride while the acetate exemplifies the esters of the lower aliphatic acids, for instance acetic, propionic, butyric, valeric and caproic acids.

All of the above compositions are resistant to aging and are flexible. The compositions containing chlorine either in the vinyl resin or in the plasticizer are quite resistant to fire. The compositions also seal against air, fumes, acids, alkalies, salts, moisture and oil and the di(2-ethylhexyl) phthalate minimizes any changes in characteristics due to changes in temperature, rendering their use important on ships, airplanes etc particularly those used on salt water where, in the course of a season or a trip, the insulation is subjected to great temperature changes and is also subjected to acidic fumes and oil from the engines, moisture and salt from the water and alkalies from cleaning fluids. The insulation will withstand temperatures of 80° to 100° C. without substantial deterioration, thus giving an ample factor of safety where the insulation is subjected to tropical heat, for instance on cruise ships or naval vessels. Rubber, on the other hand, deteriorates quite rapidly under the influence of heat and oil.

A great advantage of the above compositions, however, is that due to their physical characteristics, so far as application to electrical conductors is concerned, they can be applied to conductors by means of the extrusion machines generally used to apply rubber insulation, or slight modifications of these machines, whereas insulating compositions based on cellulose, said phenol aldehyde and "Glyptal" resins do not have the physical characteristics which render them suitable for extrusion. The above compositions may also be applied to fabrics in substantially the same manner as rubber, for instance by calendaring, and the treated fabrics used where a fabric including rubber cannot be formed. The above compositions may also be formed into tapes either by extrusion into tape form or by sheeting and cutting into tapes which may then be used to wrap cables or other conductors. The overlapping edges of the tape may be sealed by solvents or by fusing with heat.

By means of appropriate solvents, such as mesityl oxide, isophorone, cyclohexanone, methyl isobutyl ketone, acetone or other ketone, solutions of the compositions may be made, the vinyl resins of lower molecular weight being more easily soluble than those of higher molecular weight. The solutions may be used for spray or dip treating materials, for instance electroplating racks may be sprayed or dipped, wire may be coated to form so-called "enamel" wire, textiles or fabrics or tapes may be coated or impregnated and used for wrapping or filling insulation or metal may be coated for protection against food acids, chemicals, etc. These compositions based on a vinyl resin with di(2-ethyl-

hexyl) phthalate are useful wherever it is required to have a maximum plasticizing effect with a minimum amount of plasticizer so that while the composition is plasticized to the extent necessary, it otherwise has most fully the properties of the undiluted vinyl resin or the properties of the compositions prepared by modifying the vinyl resin in the desired manner, for instance by including dyes, pigments, lubricants, etc. With the flexibility and stretching qualities imparted to the said vinyl resins by the plasticizer described herein, the coatings do not break away from the bases to which they are applied, for instance textile or metal, due to flexing or expansion or contraction.

From the above description, the subject matter of the invention can readily be followed by those familiar with the art to which it relates. It is to be understood, however, that the invention is not to be limited to the exact embodiments used for illustrative purposes, but is to be construed as broadly as the following claims taken in conjunction with the prior art, may allow.

What is claimed is:

1. Electrical conductor carrying an insulating composition comprising a resinous monovinyl polymer derived predominantly from monomeric vinyl chloride and a plasticizer comprising di(2-ethylhexyl) phthalate.

2. Electrical conductor carrying an extruded insulating composition comprising a resinous vinyl polymer containing at least 90% by weight of vinyl chloride combined in the polymer and di(2-ethylhexyl) phthalate.

3. Electrical conductor carrying an insulating composition comprising a vinyl resin which is a conjoint polymer of a vinyl halide and a vinyl ester of a lower aliphatic acid and di(2-ethylhexyl) phthalate.

4. Electrical conductor carrying an insulating composition comprising a vinyl resin which is a conjoint polymer of vinyl chloride and vinyl acetate and di(2-ethylhexyl) phthalate.

5. Electrical conductor carrying an insulating composition comprising a vinyl resin which is a conjoint polymer of a vinyl halide and a vinyl ester of a lower aliphatic acid, a fire resistant plasticizer for the resin and di(2-ethylhexyl) phthalate.

6. Electrical conductor carrying an insulating composition comprising a vinyl resin which is a conjoint polymer of vinyl chloride and vinyl acetate, a lubricant for the resin and di(2-ethylhexyl) phthalate.

7. Electrical conductor carrying an insulating composition comprising a vinyl resin which is a conjoint polymer of a vinyl halide and a vinyl ester of a lower aliphatic acid, and aryl phosphate, coloring matter for the composition and di(2-ethylhexyl) phthalate.

8. Electrical conductor carrying an insulating composition comprising a vinyl resin which is a conjoint polymer of a vinyl halide and a vinyl ester of a lower aliphatic acid, tricresyl phosphate and di(2-ethylhexyl) phthalate.

9. Electrical conductor carrying an insulating composition comprising from approximately 58 to 76 parts of a vinyl resin which is a conjoint polymer of a vinyl halide and a vinyl ester of a lower aliphatic acid and from approximately 24 to 42 parts of a plasticizer for said resin, said plasticizer comprising di(2-ethylhexyl) phthalate.

10. Electrical conductor carrying an insulating composition comprising from approximately 58 to

UNITED STATES PATENT OFFICE

2,500,891

PLASTICIZED VINYL RESIN COMPOSITIONS

Claude H. Alexander, Cuyahoga Falls, Ohio, assignor to The E. F. Goodrich Company, New York, N. Y., a corporation of New York

No Drawing. Application August 22, 1947, Serial No. 770,183

1 Claim. (Cl. 260—31.8)

2

This invention relates to plasticized vinyl resin compositions. More particularly, the invention relates to plasticized polymers of vinyl chloride. It is well known that hard and horny polymers such as those of vinyl chloride can be rendered soft, flexible, extensible and more or less rubber-like in character by the addition thereto at elevated temperatures of certain organic compounds known as plasticizers. However, the known plasticizers very greatly in their compatibility with the resin, in their efficiency (amount necessary to produce a given plasticizing effect), and in their ability to be retained by the finished composition. In addition, the temperature necessary for mixing of the plasticizer with the polymer and for processing of the thermoplastic composition varies widely depending on the nature of the plasticizers, as does the physical and electrical properties of the composition produced.

Dialkyl phthalates have been used as plasticizers for polyvinyl chloride and have been found to be more valuable for this purpose than other types of materials. Di-2-ethylhexyl phthalate in particular has been found to be one of the most valuable polyvinyl chloride plasticizers, but it suffers from several disadvantages. Relatively high temperatures in the range of 265° to 280° F. are necessary to incorporate it in polyvinyl chloride and these high temperatures must be maintained during processing operations such as milling, calendaring and extruding. Moreover, the finished composition is softer at normal room temperatures than is desired for many applications and it tends to lose its flexibility on continued service particularly in applications involving exposure to moderate heat.

Accordingly, it is an object of this invention to produce plasticized vinyl resin compositions requiring lower temperatures of milling and processing, having improved stability and flexibility in applications involving exposure to heat, and which will be tough, hard and hard at normal room temperatures.

I have discovered that dicyclohexyl phthalate, di-(cyclohexylmethyl) phthalate and the various plasticizers for vinyl chloride polymers and will impart a unique combination of properties thereto. In particular, I have found that these materials may be incorporated into polyvinyl chloride at relatively low temperatures to produce plasticized compositions which are smoothly workable in extrusion and molding operations at temperatures lower than has heretofore been possible.

Dry polyvinyl chloride resin was placed on a two-roll plastic roll mill having heated rolls and the plasticizers shown in Table I were worked into the resin with mastication until a smooth

EXAMPLES 1 TO 8

Dry polyvinyl chloride resin was placed on a two-roll plastic roll mill having heated rolls and the plasticizers shown in Table I were worked into the resin with mastication until a smooth

2,500,891

4

plastic workable mass was obtained. Table I below presents the data relating to the proportions of resin and plasticizer and other materials, the temperature necessary for efficient milling, and other pertinent physical test data illustrating the desirable properties imparted to the plasticized resin.

Table I

Materials	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8
Polyvinyl chloride	100	100	100	100	100	100	100	100
Di-cyclohexyl phthalate	50	25	13	50	25	13	50	25
Basic Lead Carbonate	25	25	25	25	25	25	25	25
(Milling Temperature, °F.)	265	245	245	245	245	245	245	245
Durometer A Hardness at 30° C. (after 96 hrs. at 212° F.)	84	94	88	100	83	86	98	90
Flexibility (after exposure to air oven 96 hrs. at 212° F.)	5.0	4.0	4.5	3.8	5.0	5.0	4.5	4.8
Properties of Composition	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)

(Good.)
(Excellent.)

It will be noted that the polyvinyl chloride compositions containing di-cyclohexyl phthalate require milling temperatures from 5 to 20° F. lower than those containing di-2-ethylhexyl phthalate yet they are harder and possess lower heat loss and better flexibility than polyvinyl chloride plasticized with di-2-ethylhexyl phthalate. It is also to be noted that the compositions containing only small proportions of dicyclohexyl phthalate in addition to about 50 parts of di-2-ethylhexyl phthalate are harder and require lower milling temperatures than those not containing the dicyclohexyl phthalate. This is quite surprising and unexpected since ordinarily addition of increased amounts of plasticizers produces a softer composition.

EXAMPLE 9

A polyvinyl chloride composition was prepared as in Example 4 using 60 parts of di-2-(methylcyclohexyl) phthalate in place of the 50 parts of dicyclohexyl phthalate. A milling temperature of only 250° F. was required; the hardness of the resulting plasticized polyvinyl chloride was 100 (Durometer A at 30° C.), yet when bent or flexed, the sheet of plasticized resin generated a certain amount of heat in the zone of flexure which in turn greatly increased its flexibility. After continual flexing, the sheet of plasticized resin was cooled and it became rigid again with no observable cracking or frosting in the flexed area. Substantially identical results were secured when di-(cyclohexylmethyl) phthalate, di-(3-methylcyclohexyl) phthalate and di-(4-methylcyclohexyl) phthalate and di-(2-methylcyclohexyl) phthalate were substituted for the di-(2-methylcyclohexyl) phthalate.

EXAMPLE 10

The composition of Examples 2, 3, 4, 8 and 9 were granulated and used as extrusion compounds. In contrast with the polyvinyl chloride composition of Example 1 and polyvinyl chloride compositions containing other conventional plasticizing materials which require extrusion temperatures of 350° F., the extrusion compounds containing dicyclohexyl phthalate or di-(1-methylcyclohexyl) phthalate extruded smoothly at 325 to 330° F. and upon cooling were found to form extremely rigid monofilaments having high surface gloss. It was also found that ex-

EXAMPLE 11

Dicyclohexyl phthalate is particularly adaptable to the production of free-flowing, pulverulent, plasticized resin compositions from the vinyl chloride polymers by the methods disclosed in the copending applications of Clarence E. Parks, Serial No. 745,120, filed April 30, 1947, and Willard F. Bixby, Serial No. 712,133, filed September 4, 1947, because it is a powdery solid. The method of Parks consists of heating and agitating a mixture of pulverulent resin and liquid or liquefiable plasticizer under conditions favoring complete absorption of plasticizer but below the softening or "gelatinizing" temperature of the resin so as to form a dry, friable pulverulent plasticized resin while that of Bixby consists of bringing a mixture of resin and plasticizer into contact with a rapidly moving stream of heated gas whereupon the resin absorbs the plasticizer and there is obtained a dry pulverulent plasticized resin. Since dicyclohexyl phthalate is a powdery solid it may be mixed with the dry pulverulent resin and when the mixture is heated the dicyclohexyl phthalate liquefies and is easily absorbed by the resin.

To illustrate such use of dicyclohexyl phthalate, a finely pulverulent polymer made by the polymerization in aqueous emulsion of a monomeric mixture of 92.5% vinyl chloride and 7.5% vinylidene chloride, was mixed with dicyclohexyl phthalate in the ratio of 50 parts by weight of plasticizer to 100 parts by weight of dry resin until a homogeneous blend of powdery materials was produced. The resin-plasticizer blend was placed in a jacketed ribbon blade internal mixer having its jacket maintained at 235 to 250° F. and the blend was mixed for a total of 30 minutes. The hot mix was discharged from the mixer and allowed to cool to return to room temperature. Upon examination of the cooled pulverulent resin it was found to be plasticized by the dicyclohexyl phthalate but still dry, non-rubbery and friable and free-flowing in character.

When 10 parts by weight of basic lead carbonate and 7 parts by weight of fine calcined clay were added to the dry, powdery plasticized resin of this example, the resulting pulverulent composition was an excellent extrusion compound for extruded smoothly at 325 to 350° F. to form hard rigid monofilaments and wire and cable

UNITED STATES PATENT OFFICE.

IVAN OSTROMIENSKY AND MORRIS G. SHEPARD, OF NEW YORK, N. Y. ASSIGNORS TO THE NAUGATUCK CHEMICAL COMPANY, OF NAUGATUCK, CONNECTICUT, A CORPORATION OF CONNECTICUT.

STABILIZED STYROL COMPOSITION AND PROCESS FOR MAKING THE SAME.

No Drawing. Application filed April 24, 1924. Serial No. 708,655.

To all whom it may concern:

Be it known that we, IVAN OSTROMIENSKY and MORRIS G. SHEPARD, a citizen of Russia and a citizen of the United States, respectively both residing at New York, County of New York, and State of New York, have invented certain new and useful Improvements in Stabilized Styrol Compositions and Processes for Making the Same, of which the following is a full, clear, and exact description.

This invention relates to stabilized styrol compositions and processes for making the same.

It has been found that if styrol is stored in a dark place for approximately four months about 20-30% of it will polymerize and the resultant product has a thick gummy consistency. Heating increases the rate of polymerization of styrol or solutions of the same.

The principal object of the present invention is to provide a styrol composition which will be relatively stable during storage, and during processes of distillation involving temperatures at or somewhat above the boiling point of styrol.

The invention accordingly comprises styrol stabilized with an agent adapted substantially to prevent polymerization. It also includes a process for stabilizing styrol which comprises combining therewith an agent adapted to retard polymerization substantially without altering the concentration of the styrol. In other words where styrol is in solution the relationship of the styrol to the other materials present after addition of the agent remains practically unchanged.

As an example of a preferred form of stabilized styrol, styrol either as such or in solution is mixed with 25-1% of trinitrobenzol, based on the weight of the styrol present. Such composition stored for approximately four months shows only a trace of polymerization, the liquid still being as mobile as at the start. Such a composition also withstands heat treatment such as distillation in the presence of 1% of trinitrobenzol. Distillation of 2 to 3 hrs. at about the boiling point of styrol, 146° C., produces not more than 0.2-0.5% of polymerized styrol. On the other hand if trinitrobenzol or similar material is omitted from the styrol and the

same distillation is carried out a considerable quantity (10-20%) of styrol polymerizes during the heating.

Trinitrobenzol is a representative of a class of substances which are particularly adapted for retarding polymerization. These substances are mild oxidizing agents and are identified as substances which in oxidation do not give up their oxygen in gaseous form. The class includes quinone, mononitronaphthalene, trinitrophenol, nitrobenzol, dinitrobenzol, trinitrobenzol mentioned above, and derivatives of these compounds such as pikramid. Our observations show that nitrobenzol and dinitrobenzol are not as effective as trinitrobenzol, and the substituted nitrobenzols are less effective than the unsubstituted. The substances of the class are used preferably in quantities of 25-1% based on the weight of the styrol treated.

Of the nitro compounds mentioned above, trinitrobenzol and trinitrophenol are the most important and practical. These compounds have been found to retard polymerization up to a temperature of about 170° C. Above this temperature their action is reversed and the substances act as accelerators of polymerization. Their retarding action is substantially ineffective above the temperature of approximately 170° C.

As many apparently widely different embodiments of this invention may be made in the treatment of styrol or its homologues without departing from the spirit thereof, it will be understood that we do not intend to limit ourselves to the specific embodiment herein set forth except as indicated in the appended claims.

Having thus described our invention, what we claim and desire to protect by Letters Patent is:

1. A process for making stabilized styrol which comprises combining styrol with an organic agent adapted substantially to prevent polymerization.

2. A process for making stabilized styrol which comprises combining styrol with an organic oxidizing agent.

3. A process for making stabilized styrol which comprises combining styrol with an organic oxidizing agent which does not give up its oxygen in gaseous form.

4. A process for making stabilized styrol

2,800,891

materials may be employed, if desired, without departing from the spirit and scope of the invention as disclosed in the appended claim. I claim:

A plasticized resin composition comprising 100 parts of polyvinyl chloride, 10 to 25 parts of dicyclohexyl phthalate and 25 to 100 parts of di-(2-ethylhexyl) phthalate. CLAUDE H. ALEXANDER.

REFERENCES CITED

The following references are of record in the file of this patent:

UNITED STATES PATENTS

Number	Name	Date
2,339,387	Hempert	Jan. 18, 1944
2,349,413	Hempert	May 23, 1944
FOREIGN PATENTS		
Number	Country	Date
546,690	Germany	Mar. 14, 1932

jackets which were extremely flexible and had excellent light and heat stability. Compounding ingredients including reinforcing pigments, fillers, dyes and other coloring ingredients, and chemical stabilizers may be admixed with the plasticized resin compositions of this invention as is well understood in the art, or the plasticized resin compositions of this invention may be formulated as clear colorless, or colored translucent compositions, as illustrated in the specific examples. The alkydic phthalates of this invention may be incorporated into thermoplastic vinyl chloride polymers by any of the methods well known to the art as by mill mixing, Banbury mixing or by internal mixers, or by the powder plasticization technique described in Example 11.

While I have disclosed certain preferred manners of performing my invention, I do not thereby desire or intend to limit myself solely thereto, for the precise proportions of the materials utilized may be varied and equivalent chemical

- which comprises combining styrol with an organic oxidizing agent containing the benzene nucleus.
5. A process for making stabilized styrol organic oxidizing agent containing a substituted benzene nucleus.
6. A process for making stabilized styrol which comprises combining styrol with an organic oxidizing agent containing the benzene nucleus into which nitrogen-containing groups have been introduced.
7. A process for making stabilized styrol which comprises combining styrol with an organic cyclic nitrogen-containing compound.
8. A process for making stabilized styrol which comprises combining styrol with trinitrobenzene.
9. Styrol stabilized with an organic agent adapted substantially to prevent polymerization.
10. Styrol stabilized with an organic oxidizing agent.
11. Styrol stabilized with an organic oxidizing agent which does not give up its oxygen in gaseous form.
12. Styrol stabilized with an organic oxidizing agent containing the benzene nucleus.
13. Styrol stabilized with an organic oxidizing agent containing a substituted benzene nucleus.
14. Styrol stabilized with an organic oxidizing agent containing the benzene nucleus into which nitrogen-containing groups have been introduced.
15. Styrol stabilized with an organic cyclic nitrogen-containing compound.
16. Styrol stabilized with trinitrobenzene. Signed at New York, New York, this 18th day of April, 1924.

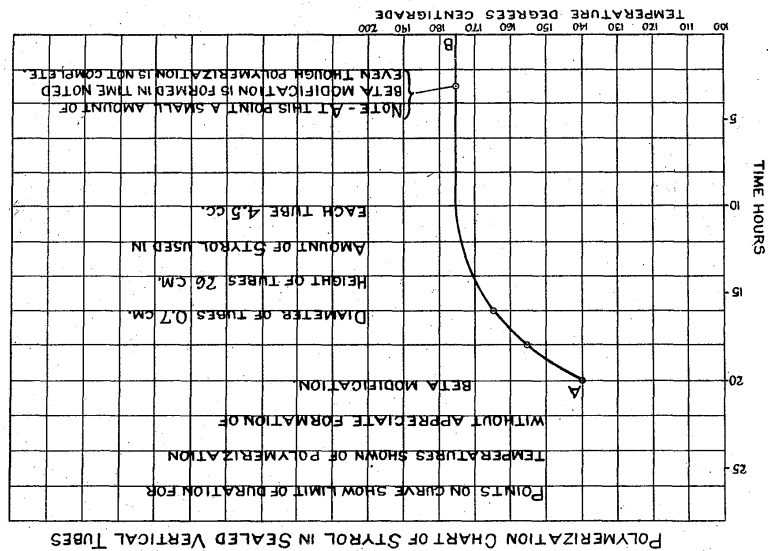
IWAN OSTROMISLENSKY.
MORRIS G. SHEPARD.

Sept. 4, 1928.

I. OSTROMISLENSKY

POLYMERIZED STYROL AND ITS HOMOLOGUES AND PROCESS FOR THE
POLYMERIZATION OF STYROL AND ITS HOMOLOGUES
Original Filed July 12, 1924.

1,683,403



Inventor
IWAN OSTROMISLENSKY

By his Attorney
Paul H. Hoffman

UNITED STATES PATENT OFFICE.

IWAN OSTROMISLENSKY, OF NEW YORK, N. Y., ASSIGNOR TO THE NAUGATUCK CHEMICAL COMPANY, OF NAUGATUCK, CONNECTICUT, A CORPORATION OF CONNECTICUT.
POLYMERIZED STYROL AND ITS HOMOLOGUES AND PROCESS FOR THE POLYMERIZATION OF STYROL AND ITS HOMOLOGUES.

Original application filed July 12, 1924, Serial No. 725,653. Divided and this application filed January 30, 1925. Serial No. 5,393.

This invention relates to polymerized styrol and its homologues and to processes for the polymerization of styrol and its homologues.

This application is a division of my co-pending application Serial No. 725,653, filed July 12, 1924.

The object of the invention is to provide products having a considerable range of characteristics, and particularly products which are herein called polymerized ArCH:CH_2 , where Ar is aryl, and more specifically polymerized styrol. These products resemble celluloid and "bakelite" but differ from these products in that the polymers are free from the former of high combustibility. Furthermore the polymers are more transparent than celluloid and "bakelite" and when freshly made have a transparency about equal to that of ordinary glass. The polymers of ArCH:CH_2 can be molded in their final form, an advantage which neither celluloid nor "bakelite" possess, since they require a chemical reaction at the time of molding in the case of "bakelite" or in the subsequent evaporation of a solvent in the case of celluloid. Another object of the invention is to provide simple and inexpensive processes for the polymerization of such materials.

This application is a continuation in part of application Serial No. 648,803, filed June 30, 1923, and describes among others products which may result from the process described in copending applications Serial Nos. 711,584, and 711,585, both filed May 7, 1924.

The application Serial No. 648,803, filed June 30, 1923, describes the polymerization of crude styrol, depolymerizing the solid product thus obtained, removing impurities, and repolymerizing the purified styrol recovered therefrom. This application also includes depolymerizing waste meta styrol for purposes of utilizing the styrol therein. The application Serial No. 711,584 is a continuation in part of Serial No. 648,803 and is concerned with the polymerization of an impure styrol to a brittle product, depolymerizing the brittle product, and separating the majority of non-styrol hydrocarbons, and repolymerizing the styrol portion to a tough transparent product. Application

according to the conditions in the following examples. The amount of beta meta styrol produced upon a slight excess of time or temperature will be relatively small for different points along the above curve, but will increase as the time and temperature for any given point along the curve are increased.

Example 1.—A specific example of the production of beta meta styrol is as follows: Styrol of upwards of 92% purity is heated in a sealed glass tube half filled with the material and placed in a horizontal position, the heating being continued for 40 hours in an air bath heated to 140° C. approximately, at the end of which time polymerization is substantially complete with the production of beta meta styrol. The tube may be 0.7 by 26 cm., having a volume of approximately 10.0 cc. in which case the amount of styrol which may be satisfactorily employed is about 5.0 cc.

Example 2.—A sealed glass tube half filled with styrol of upward of 92% purity is heated for 18 hours in an air bath heated to 170° C. in a horizontal position at the end of which time polymerization is substantially complete with the production of beta meta styrol.

Example 3.—Under similar conditions styrol is heated for 12 hours in a bath heated to 180° C. at the end of which time polymerization is substantially complete with the production of beta meta styrol.

Example 4.—Under similar conditions styrol is heated for 22 hours in an air bath heated to 140° C. at the end of which time polymerization is substantially complete with the production of beta meta styrol.

Example 5.—Under similar conditions styrol is heated for 2½ hours in an air bath heated to 185° C. at the end of which time polymerization is substantially complete with the production of beta meta styrol.

If the styrol is heated for a shorter time than given in the examples above, it is apt to become a mixture of the alpha and beta modifications in which case the viscous product shows in some places a lustrous and in others a mat or dull fracture.

As in the case of the alpha modification the speed at which the beta modification is formed depends not only on the temperature but on the amount of styrol as well as on the shape of the vessel in which the polymerization is carried out. I have often observed that when the sealed glass tube is placed in a horizontal position the polymerization of styrol to beta meta styrol takes place much faster than when the tube stands upright. For instance when the polymerization is conducted in a sealed glass tube placed in a vertical position at 180° C. beta meta styrol is formed in 75 hours while when under similar conditions the same tube

is fixed horizontally, the reaction takes place in 12 hours. It is of course understood that tubes of other dimensions may be employed but those especially suitable have a greater length than diameter. The beta modification, however, need not necessarily be made in tubular containers.

Beta meta styrol is a transparent substance which may be substantially colorless. The transparency is usually lost on standing, at first in spots and finally the mass becomes dull and slightly translucent. The fracture of beta meta styrol is shiny and lustrous. It is not susceptible to cutting, sawing, planing, and polishing operations, cracking badly when subjected to these operations. When cut with a knife it splits into small grains, the surface of the cut being shiny and pitted. When hit with a hammer a relatively weak blow, or when dropped from a relatively inconsiderable height it cracks. It can be readily ground to a powder in a porcelain mortar. On cooling after complete polymerization it detaches itself from the sides of the glass vessel in which it was polymerized without breaking it. Heated to 100° C. it becomes appreciably more plastic and gradually loses its shape. The transverse tensile strength is 1000 lbs. per square inch. Upon dry distillation it produces approximately the same results as alpha meta styrol that is it produces as high as 70° of its weight in styrol when heated at 375–475° C. When treated with bromine in the manner indicated for alpha meta styrol practically the same result is effected as with the alpha modification in that when in solution it does not decolorize a 3% solution of bromine at 0° C. Its reaction with prolonged treatment of hydrofluoric acid is the same as for alpha modification both materials being substantially unchanged. The beta modification of meta styrol as prepared in the above manner is substantially free from unpolymerized styrol.

It should be noted that alpha meta styrol may be transformed to the beta meta styrol by heating the alpha in an open vessel at normal pressure. The length of the process depends upon the quantity and shape of the pieces of the original alpha meta styrol. In vacuo the transformation proceeds faster than it does under normal pressure.

As many apparently widely different embodiments of this invention may be made without departing from the spirit thereof, it is to be understood that I do not intend to limit myself to the specific form of the invention as set forth except as indicated in the appended claims.

Having thus described my invention, what I claim and desire to protect by Letters Patent is:

1. A process for forming beta meta styrol

which comprises heating the styrol of approximately 92% or greater purity in a substantially horizontal tube for approximately 40 hrs. in an air bath heated to approximately 140° C.

2. As new compounds, the beta meta styrols, substantially colorless transparent substances having a shiny, lustrous fracture, splitting into grams when cut, detachable

from the sides of a glass polymerizing vessel without breaking the vessel, and easily reducible to a powder by grinding, said compounds being substantially free of unpolymerized styrols.

Signed at Cromwell, county of Middlesex, 15

and State of Connecticut this 26th day of January, 1925.

IWAN OSTROMISLENSKY.

Patented Sept. 4, 1928.

UNITED STATES PATENT OFFICE.

1,683,405

IWAN OSTROMISLENSKY, OF NEW YORK, N. Y., ASSIGNOR TO THE NAUGATUCK CHEMICAL COMPANY, OF NAUGATUCK, CONNECTICUT, A CORPORATION OF CONNECTICUT.

PROCESS FOR MAKING VITREOUS POLYMERIZED STYROLS AND PRODUCTS OBTAINED THEREBY.

No Drawing. Original application filed May 7, 1924, Serial No. 711,584. Divided and this application filed January 31, 1925. Serial No. 6,002.

This invention relates to the recovery of styrol-containing fractions from petroleum oil and the isolation of vitreous polymerized styrol therefrom.

This application is a division of my copending application Serial No. 711,584, filed May 7, 1924.

The terms "vitreous polymerized Ar:CH:CH₂" and "vitreous polymerized styrol" as used herein are intended to include that polymerized Ar:CH:CH₂, and that polymerized styrol which are tough and transparent and which may be practically colorless. They also show a dull fracture and may be cut with a knife to form thin films or particles. The terms exclude the brittle, impure resinous products which show a bright sharply defined fracture, which have a generally brownish color and a lower melting point than the vitreous type, and which when cut with a knife chip or crumble.

The invention accordingly comprises a process for making vitreous polymerized styrol and similar hydrocarbons which comprises recovering styrol and hydrocarbons of the general formula Ar:CH:CH₂, where Ar represents aryl, directly from petroleum oil. More specifically the invention relates to processes of fractionating petroleum oils to yield Ar:CH:CH₂, containing hydrocarbons and recovering vitreous polymerized Ar:CH:CH₂ therefrom.

The invention comprises the steps of fractionating the petroleum oil, subjecting to a polymerizing action the Ar:CH:CH₂-containing fraction, separating out the non-styrolid hydrocarbons, depolymerizing the resinous Ar:CH:CH₂, to give unpolymerized Ar:CH:CH₂, and repolymerizing the latter to form vitreous polymerized Ar:CH:CH₂.

In my copending application No. 6,003, filed January 31, 1925, it was stated that certain by products of the carbureted water gas industry contain Ar:CH:CH₂-yielding hydrocarbons. It has also been found that another source of Ar:CH:CH₂ is obtained by cracking petroleum oils directly. These oils may be cracked under widely varying conditions for the purpose of producing Ar:CH:CH₂-containing fractions.

As an example of such procedure 8000 grams of Oklahoma petroleum are passed through a hot tube at a temperature of 650°

C. and at a rate of 20 grams per minute. Simultaneously a stream of some inert gas, such as nitrogen or carbon dioxide is passed through the tube at the rate of say 50-60 cc. per minute. This cracking operation yields 4400 grams of gas and 3200 grams of liquid condensate. This condensate is found to contain about 500 grams of styrol amounting to 6.25% based on the amount of oil originally cracked. The condensate is distilled with steam and a distillate amounting to 1920 grams is obtained. This is then subjected to a polymerizing action by heat at 200-250° C. for approximately 16 hours to produce the resinous polymerized styrol. This is then distilled to free it from other hydrocarbons and depolymerized by dry distilling at 350-500° C. to form a mixture containing styrol and distyrol together with small amounts of other hydrocarbons.

Steam distillation of this mixture frees the styrol from the distyrol and other high boiling substances which may be present. The resultant styrol is then polymerized to the vitreous modification according to processes set forth in the application of Ostromislen-sky and Gibbons, Serial No. 711,585, filed May 7, 1924 or of my copending application Serial No. 711,584, filed May 7, 1924, of which the present application is a division.

According to the first of these copending applications, a composition containing at least 40% of styrol may be heated at 135-200° C. for approximately 100-8 hrs. In the second of the above applications styrol of approximately 96% purity may be heated for about 20 hrs. at 135-140° C. In both instances the tough polymerized styrol, herein called vitreous polymerized styrol, is obtained free from impure brittle modification herein described as resinous polymerized styrol.

While a specific example of a cracking method has been given for obtaining a styrol containing fraction directly from petroleum oil, it is understood that the invention is not limited to this particular example but will include in its scope other cracking processes by which a styrol containing fraction may be obtained.

An advantage of this process is that the styrol-containing fraction may be separated from the petroleum oil, and at the same time

UNITED STATES PATENT OFFICE

2,533,629

POLYSTYRENE PLASTIC FOAM

Fritz Rosenthal, Bellmawr, N. J., assignor to
Radio Corporation of America, a corporation of
DelawareNo Drawing. Application April 18, 1945,
Serial No. 589,101

8 Claims. (Cl. 260-2.5)

1

This invention relates to a plastic material, and more particularly to a plastic material which may be termed a plastic "foam" and which has a very low specific gravity and excellent dielectric properties.

There are many applications for materials which have both light weight and good electrical and heat insulating properties. For example, in buildings, refrigerators, and the like, a light weight material which is highly resistant to heat is very desirable. Similarly, a light weight, dielectric material is also very useful in many forms of electrical apparatus. Furthermore, light weight materials which have a high degree of buoyancy are also extremely useful, as in boats, life rafts, and so on.

The primary object of my present invention is to provide an improved composition of matter which is well adapted for use in the above named and many other fields.

More particularly, it is an object of my present invention to provide an improved thermoplastic, dielectric material which has an extremely low specific gravity, which is highly heat resistant, and which has excellent dielectric properties.

A further object of my present invention is to provide an improved composition of matter as above set forth which has great mechanical strength notwithstanding its very low specific gravity, which can readily be worked with conventional tools, and which can be handled safely without requiring the exercise of undue care.

Another object of my present invention is to provide an improved composition of matter of the type set forth above which is highly moisture proof and which is free from attack by the elements.

It is also an object of my present invention to provide an improved composition of matter as aforesaid which can be manufactured with considerable ease, which is relatively inexpensive in cost, and which is highly efficient in use in many fields.

Generally speaking, my present invention relates to what may be termed a plastic "foam" which is considerably lighter than rock wool, glass wool, cork or the like. The material is of a cellular structure and therefore is highly suitable as a heat insulating medium. Its dielectric properties compare most favorably with polystyrene, for example, so that it finds usefulness in electrical apparatus.

In accordance with my present invention, styrene is copolymerized with an olefin hydrocar-

2

bon in about 10 per cent of the weight of styrene, so that the hydrocarbon is in excess of that necessary to copolymerize with the styrene. The hydrocarbon is preferably of a type which dissolves in the styrene when under pressure but is readily transformed into a gas when the pressure is released. The polymerization is effected under heat and pressure and, when the polymerization has been completed, the pressure is reduced. This permits the excess hydrocarbon to gasify while entrapped in the material and to expand, the expanding gas causing the material to swell up so to speak into a cellular structure of very low specific gravity. If desired, the olefin hydrocarbon may be used in a quantity necessary to react with the styrene, and a separate material which will dissolve in the solution of the olefin in styrene and which will gasify and expand when the pressure is released may be employed to expand the polymerized product into a cellular structure.

The styrene may be copolymerized with any suitable mono-olefin hydrocarbon such as isobutylene, amylene, hexene, heptene, and the like. I have found that foam formation can be best obtained by employing a mono-olefin hydrocarbon which has not less than 4 nor more than 6 carbon atoms per molecule. If desired, ethylene may be employed to provide the gas necessary to expand the product into a cellular light weight structure. The polymerization time, temperature, use of a catalyst in various concentrations, and the like vary with particular materials over a substantial range, and such conditions of operation may be chosen as are best suited for particular materials.

By way of example, reference is made to the following procedure for producing a plastic foam material which has been prepared in accordance with the present invention:

90 parts of monomeric styrene are mixed in solution with 10 parts of liquefied isobutylene. Ethylene gas is bubbled into this solution at a temperature slightly above the freezing point of styrene for about 20 minutes, and then 1 part of benzoyl peroxide is added as a catalyst. The mixture is sealed into a glass tube and heated in an oven at about 150° C. for approximately 20 days. By sealing up the glass, a relatively large pressure is maintained within it and the isobutylene (as well as the ethylene, if it is used) will remain in solution. Under this treatment, the material becomes polymerized to a water-clear solid which can be removed easily from the glass tube by exposing it to a colder temperature.

gas may be obtained along with other by-products which have a commercial value. As many apparently widely different embodiments of this invention may be made without departing from the spirit thereof, it will be understood that I do not intend to limit myself to the specific embodiment hereinafter set forth except as indicated in the appended claims.

Having thus described my invention, what I claim and desire to protect by Letters Patent is:

1. A process for producing vitreous polymerized styrols from crude petroleum oil which comprises cracking the crude oil vapors at approximately 650° C. and collecting the condensable portion of this fraction, heating the styrols in said fraction to form brittle, impure resinous polymerized styrol, heating the resinous polymerized styrol to form unpolymerized styrol of greater purity, and repolymerizing said unpolymerized styrol to form tough vitreous polymerized styrol.

2. A process for producing vitreous polymerized styrols from crude petroleum oil which comprises cracking the crude oil vapors at approximately 650° C., separating the gas from the condensable liquid portion of said fraction, distilling the condensate and polymerizing it at approximately 200-220° C. to form a brittle, impure resinous polymer, purifying and depolymerizing said resinous polymer, separating the purified styrol therefrom, and subsequently repolymerizing the purified unpolymerized styrol recovered therefrom to form vitreous polymerized styrol.

3. A process for producing vitreous polymerized styrols from crude petroleum oil which comprises cracking the crude oil vapors at approximately 650° C., separating the gas from the condensable liquid portion of said fraction, distilling the condensate and polymerizing it at approximately 200-220° C. to form a brittle, impure resinous polymer, purifying and depolymerizing said resinous polymer, separating the purified styrol therefrom, and subsequently repolymerizing the purified unpolymerized styrol recovered therefrom to form vitreous polymerized styrol.

IWAN OSTROMISLENSKY.

3 When the pressure is released, the excess isobutylene which did not enter into the reaction and/or the ethylene which was introduced into the solution will gasify, the gas being entrapped within the material. At room temperature, and at a pressure which is lower than that obtained during the reaction, the material will gradually swell to approximately three-fold size due to the expansion of the entrapped gas which forms the material into a cellular structure. I have found that the material will swell to more than thirty-fold size when exposed to a temperature range above the heat distortion point but below the softening point of the material. The resulting plastic, polystyrene "foam," will have a density of the order of one pound per cubic foot of material, although its density may vary from about three quarters of a pound to about two and one-half quarters per cubic foot of material. In any case, the resulting "foam" will be found to have great mechanical strength and excellent heat and electrical insulating properties. Such material can be readily worked mechanically with conventional tools and may be sawn, drilled, cut, nailed, glued to like and other materials, etc. The material is highly moisture proof and will not stick to other materials on which it may be supported when its temperature is reduced below the softening point. Furthermore, by reason of its very low specific gravity, it will readily float on water. These and many other desirable characteristics which it possesses render it useful in many fields of application.

Although I have described but one precise product according to my present invention and one particular manipulative procedure for preparing it, it will undoubtedly be apparent to those skilled in the art that variations in both are possible. Furthermore, while the particular product described above merely by way of example is water-white in color, it is apparent that it can be prepared in various colors or shades for decorative purposes, for example. Since various changes and modifications are possible within the spirit of my invention, I desire that the invention shall not be limited except insofar as is made necessary by the prior art and by the spirit of the appended claims.

I claim as my invention:

1. The method of producing a foam of plastic material which comprises polymerizing under heat and pressure a solution of about 90 percent styrene and about 10 percent of a mono-olefin hydrocarbon having not less than 4 nor more than 6 carbon atoms per molecule in the presence of a material which is soluble in said solution under said pressure and which is adapted to gasify at a relatively lower pressure, and then reducing said pressure whereby to cause said material to gasify and expand while being entrapped in said polymer, said expanding, entrapped gas causing said polymer to expand into a cellular structure.

2. The method set forth in claim 1 wherein said material is ethylene and in which a polymerization catalyst, benzoyl peroxide, is added to said solution.

3. A method of producing a foam of plastic

4 material which comprises dissolving in about 90 parts of monomeric styrene about 10 parts of a normally gaseous mono-olefin hydrocarbon, said mono-olefin hydrocarbon having from 4 to 6 carbon atoms per molecule, polymerizing under heat and pressure said styrene and said mono-olefin hydrocarbon for a time insufficient to completely react said styrene and said mono-olefin, and then reducing the pressure whereby to cause the excess olefin hydrocarbon to gasify and expand while being entrapped in said polymer, said expanding, entrapped gas causing said polymer to expand into a cellular structure.

4. A method of producing a foam of plastic material which comprises dissolving in about 90 parts of monomeric styrene about 10 parts of a normally gaseous mono-olefin hydrocarbon, said mono-olefin hydrocarbon having from 4 to 6 carbon atoms per molecule, polymerizing under heat and pressure said styrene and said mono-olefin hydrocarbon for a time insufficient to completely react said styrene and said mono-olefin, reducing the pressure whereby to cause the excess mono-olefin hydrocarbon to gasify and expand while being entrapped in said polymer, and thereby partially expanding said polymer, and then heating said partially expanded polymer to a temperature which is above its heat distortion point but below its softening point, said expanding, entrapped gas causing said polymer to expand into a cellular structure having a density of the order of one pound per cubic foot.

5. A product comprising an expanded cellular body which is the reaction product produced by dissolving about 10 parts of a normally gaseous mono-olefin hydrocarbon having from 4 to 6 carbon atoms per molecule, in about 90 parts of monomeric styrene, polymerizing under heat and pressure said styrene and said mono-olefin hydrocarbon for a time insufficient to completely react said styrene and said mono-olefin, and then reducing the pressure whereby to cause the excess olefin hydrocarbon to gasify and expand while being entrapped in said polymer.

6. A product according to claim 5, said product having a density of the order of 1 pound per cubic foot.

7. A product according to claim 5 in which said mono-olefin hydrocarbon is isobutylene.

8. A product according to claim 5 in which said mono-olefin hydrocarbon is amylene.

FRITZ ROSENTHAL.

REFERENCES CITED

The following references are of record in the file of this patent:

UNITED STATES PATENTS

Number	Name	Date
2,213,423	Wietzich	Sept. 3, 1940
2,395,086	Van Childer et al.	Feb. 19, 1946

FOREIGN PATENTS

Number	Country	Date
429,316	Great Britain	May 28, 1935

OTHER REFERENCES

Sachs, Modern Plastics, December 1945, pages 173-176.

